

KINETISCHE UNTERSUCHUNG
DER SORPTION VON CADMIUM-IONEN
AN AMORPHEM ALUMINIUMHYDROXID

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

im Fachbereich Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Martin Völtz

aus Landsberg/W.

1972



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Kinetische Untersuchung
der Sorption von Cadmium-Ionen
an amorphem Aluminiumhydroxid

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Martin Völtz
aus Landsberg/W.



1. Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Simon

Mündliche Prüfung am 15. 11. 1972

Promotion am 11. 1972

I n h a l t

	Seite
Einführung	3
Problemstellung	4
Meßmethodik	
a. Polarographische Bestimmung von Cadmium	5
b. Wahl der Konzentrationen	12
c. Einflüsse und Wahl der Temperatur	14
d. Ausgangsstoffe und Vorratslösungen	17
Durchführung und Ergebnisse der kinetischen Untersuchung	18
Diskussion	
Vergleich mit Gleichgewichtsmessungen	31
Berechnung von Mittelwertkurven	33
Betrachtung der Reaktionskinetik	
Empirische Gleichungen	37
Ansätze für einstufige Reaktionen	41
Ansatz für mehrstufige Reaktionen	57
Zusammenfassung	69
Literaturverzeichnis	72
Meßwerte - Tabellen	73

E i n f ü h r u n g

Die Wechselwirkungen zwischen ungelösten und gelösten Stoffen in einem fest/flüssigen System sind Gegenstand des Interesses und Forschungsziel vieler Fachrichtungen der Chemie und Technik. Die dabei auftretenden Vorgänge wie Anlagerung, Einschluß, Adsorption oder Verbindungsbildung zwischen Festkörper und gelöstem Stoff sind keineswegs nur Problem der Analytik; sie spielen ebenso eine bedeutende Rolle bei der heterogenen Katalyse, bei Elektrodenreaktionen, Ionenaustauschern und auf vielen anderen Gebieten. In der Radiochemie wird die Sorption von kleinsten Mengen gelöster Stoffe an einen Festkörper besonders vielseitig ausgenutzt, unter anderem auch zur Reinigung radioaktiver Abwässer. Es läßt sich absehen, daß die Bedeutung dieses Problems der Abwasserreinigung in nächster Zukunft noch erheblich zunehmen wird.

Grundsätzlich können zwischen einem gelösten Ion und einem polaren Festkörper alle möglichen elektrostatischen und interatomaren Kräfte wirksam werden. Man muß daher auch mit allen denkbaren Stadien der Anziehung und Annäherung rechnen, von der reinen Adsorption an der Oberfläche über die Coulombsche Anziehung bis zur Ionenbindung und dem Einbau in das Gitter des Festkörpers. Um zwischen diesen Effekten, die zum Teil völlig fließend in einander übergehen, keine unbegründete Unterscheidung vorzunehmen, soll in dieser Arbeit zunächst jedes Festhalten eines Ions der Lösung durch den Festkörper als *S o r p t i o n* bezeichnet werden.

Problemstellung

In einer vorangegangenen Arbeit (L.1) wurde die Sorption von Cadmium-Ionen an amorphem Aluminiumhydroxid stationär untersucht. Dazu wurden die Gleichgewichtszustände gemessen, die sich bei gemeinsamer Fällung von Cd^{2+} und Al^{3+} mit Basen oder bei nachträglicher Zugabe von Cd^{2+} zu frischer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension einstellen. Es konnte dabei unter anderem die Abhängigkeit der mitgefällten Cd-Menge von der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Konzentration und vom pH dargestellt werden. Der dabei zu beobachtende Zusammenhang mit der Konzentration an OH^- -Ionen wurde inzwischen auch mathematisch erklärt (L.2), gestattete aber nur einen teilweisen Einblick in die zur Sorption von Cd^{2+} -Ionen führenden Vorgänge.

Mit größerer Sicherheit konnten dagegen die von L. FRIEDEMANN (L.3) gemessenen Sorptionseffekte von Mn^{2+} -Ionen an amorphem Aluminiumhydroxid erklärt werden, da es sich hierbei offenbar unterhalb eines bestimmten pH um eine rein physikalische Adsorption handelt. Sie wird durch die negative Aufladung des Niederschlages infolge primärer Sorption von OH^- -Ionen bewirkt und daher auch „counterion exchange“ genannt (L.4). Diese Vorstellung läßt sich jedoch nicht unverändert auf die Sorption von Cd^{2+} übertragen; das geht schon allein daraus hervor, daß bei der ebenfalls untersuchten Konkurrenz-Sorption von Cd^{2+} und Mn^{2+} an Aluminiumhydroxid das Cd^{2+} eindeutig bevorzugt wird, obwohl es nach rein physikalischen Gesichtspunkten (Ionenradius) eher weniger als Mn^{2+} sorbiert werden sollte (L.3). Man muß daher annehmen, daß Cadmium durch spezifische chemische Reaktionen an das Aluminiumhydroxid gebunden wird.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den vollständigen Sorptionsablauf und die ihn bewirkenden chemischen Reaktionen aufzuklären. Als Methode bot sich die kinetische Untersuchung der Sorption an, das heißt die Messung ihrer Zeitabhängigkeit von einem möglichst frühen Zeitpunkt nach dem Zusammenbringen der Reaktionspartner an. Die vorliegende Arbeit führt daher zunächst in die hierfür erarbeitete Meßmethodik ein, um dann die erzielten Meßergebnisse darzustellen und sie auf ihre Aussagekraft bezüglich des Reaktionsmechanismus zu diskutieren.

M e ß m e t h o d i k

a. Polarographische Bestimmung von Cadmium

Schon in früheren Arbeiten hatte sich gezeigt, daß sich Cadmium selbst unter extremen Bedingungen schnell und exakt auf polarographischem Wege bestimmen läßt. Es ist offensichtlich, daß man so in der gleichen Zeit viel mehr Meßwerte erhalten kann als nach der radiochemischen Methode, die in der Vergangenheit fast ausschließlich für derartige Untersuchungen angewandt wurde. Gerade beim Verfolgen des zeitlichen Sorptionsverlaufs, der ja eine möglichst hohe Zahl von Einzelmessungen erfordert, zeigte sich die hohe Überlegenheit des polarographischen Verfahrens, dessen Prinzip hier nur ganz kurz umrissen werden soll :

Man legt zwischen die als Kathode geschaltete Quecksilber-Tropfelektrode und die Bezugsselektrode eine von etwa 0 bis 2 V stetig ansteigende Gleichspannung. In der Lösung vorhandene reduzierbare Ionen, z.B. Me^{2+} ,

diffundieren an die Oberfläche des Quecksilbertropfens und werden dort von einer bestimmten Spannung an abgeschieden. Dadurch beginnt ein Strom zu fließen, der vom Polarographen angezeigt und registriert wird. Die Stromstärke steigt zunächst mit der Spannung stark an, wird jedoch begrenzt durch die Zahl der pro Zeiteinheit aus der Lösung herandiffundierenden Me^{2+} -Ionen. Der so gemessene Diffusionsgrenzstrom I_d ist, wie ILKOVIČ nachwies und theoretisch begründete, der Me^{2+} -Konzentration direkt proportional:

$$I_d = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}.$$

n stellt hierin die Zahl der Ionenladungen dar, F die FARADAYSche Konstante, D den Diffusionskoeffizienten in der vorliegenden Lösung, m die durch die Kapillare fließende Hg-Menge und t die Tropfzeit.

Zur Durchführung der hier beschriebenen Messungen diente ein Polarograph E 261 der Firma Metrohm, der sich durch Zuverlässigkeit und hohe Genauigkeit auszeichnete. Für die hier gestellten speziellen Anforderungen wurde er durch ein Wechselstromteil und durch einen Rapid-Polarographierstand mit Tropf-Kontroller bestens ergänzt. Der letzte bewirkt, indem er die Quecksilbertropfen in kurzen, regulierbaren Intervallen (um 0,2 Sekunden) von der Kapillare abschlägt, daß der Tropfenfall von vielen äußeren Faktoren wie Oberflächenspannung, Viskosität und Bewegung der Lösung unabhängig wird. Außerdem kann man, da die von den einzelnen Tropfen hervorgerufenen Zacken in der Stromspannungskurve nun viel kleiner sind, die Dämpfung verringern und dadurch wiederum ohne Einbuße an Genauigkeit die Durchlaufgeschwindigkeit des Polarogramms erhöhen. Alles das sind, wie sich zeigen wird, beträchtliche Vorteile für die kinetischen Untersuchungen.

Das zusätzlich verwendete Wechselstromteil ermöglicht

die Darstellung der ersten Ableitung der polarographischen Stromspannungskurve, indem es die vom Polarographen gelieferte, stetig ansteigende Gleichspannung mit einer gleichbleibenden Wechselspannung von wahlweise 10 - 50 mV_{eff} moduliert. Gemessen und registriert wird dann der resultierende Wechselstrom, der beim Grund- und Diffusionsgrenzstrom gleich Null ist und beim Halbstufenpotential, dem Wendepunkt der Gleichstrom-Kurve, ein Maximum durchläuft; das AC-Polarogramm nimmt also die Form eines Peaks an, dessen Höhe wieder der Konzentration des abgeschiedenen Ions proportional ist. Nur gehen hier in die Gleichung für die Spitzenstromstärke I_s auch noch andere Faktoren ein, nämlich die Kreisfrequenz ω und die Höhe E_0 der überlagerten Wechselspannung :

$$I_s = k \cdot n^2 \cdot F^2 \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot c \frac{E_0}{2 RT}$$

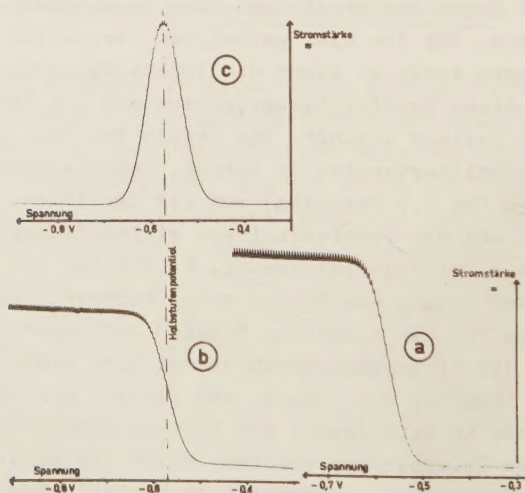


Abb. 1: Polarographische Cd-Bestimmung

- a) Klassische Methode (Dämpfung „8“, Dauer 3,5 Min.)
 b) und c) Rapidmethode (Dämpfung „3“, Dauer 35 Sek.)
 b) mit Gleichstrom c) mit Wechselstrom

Neben der bequemerem Auswertbarkeit der polarographischen Wechselstromkurve bietet dieses Verfahren zwei weitere Vorteile: Der Trenneffekt bei der Bestimmung mehrerer Ionen nebeneinander ist größer, und die störende Wirkung von Luftsauerstoff in der Lösung wird praktisch ausgeschaltet, da die Reduktion von Sauerstoff zu O^- und O^{2-} unter den hier vorliegenden Bedingungen irreversibel verläuft. Die Wechselstrompolarographie spricht aber nur auf reversible Elektrodenprozesse an.

Für alle Konzentrationsbereiche, bei denen die Wechselstromstärke vor und hinter dem Peak gleich groß ist und horizontal wie auf der Abbildung 1 c verläuft, bietet sich noch eine andere günstige, weil schnellere Meßtechnik an: Man stellt die Spannung fest auf das Halbstufenpotential (Maximum der Wechselstromkurve) ein, und kann so laufend eine sich mit der Zeit ändernde Konzentration verfolgen, wobei es genügt, ab und zu auf eine Spannung vor oder hinter dem Peak umzuschalten, um den sich ohnehin kaum ändernden Grundstrom zu messen. - Für gleichstrompolarographische Messungen wurde eine entsprechende Technik von J.P.BAUMBERGER (L.5) beschrieben. - Im vorliegenden Fall hat die Anwendung dieser Technik allerdings nur dann Sinn, wenn es auch möglich ist, die polarographische Cd-Bestimmung in Gegenwart des ausgefällten Aluminiumhydroxids, also in der $Al(OH)_3$ -Suspension, die dazu noch ständig gerührt werden muß, vorzunehmen. Ferner ist zu klären, ob bei einer solchen Bestimmung wirklich nur die Konzentration der frei in der Lösung beweglichen Cd^{2+} -Ionen erfaßt wird, so daß nicht auch dem Niederschlag anhaftende Metallionen auf irgendeine Weise an die Kathode, den Hg-Tropfen, gelangen und dort entladen werden können. Vergleichsmessungen indessen zeigten, daß dadurch Verfälschungen der Meßergebnisse nicht oder nur in minimalem

Tabelle 1

Cd-Restkonzentrationen bei Mitfällung von Cd^{2+} mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ vor und nach dem Zentrifugieren. 23°C .
 10^{-2} Mol/l $\text{Al}(\text{OH})_3$, 10^{-3} Mol/l Cd^{2+} .

ml $\frac{n}{10}$ KOH	Empfindlichkeit $\left[\frac{\text{A}}{\text{mm}}\right] \cdot 10^6$	Pol.Stufenhöhe [mm] vor und nach Zentrifugieren		Abweichung [%]
5,65	7,5	96,8	94,2	- 2,8
5,70	7,5	86,0	86,8	+ 0,9
5,80	7,5	72,2	74,7	+ 3,5
5,85	5	99,7	98,6	- 1,1
5,90	3	92,5	91,7	- 0,9
6,00	2	81,3	81,5	+ 0,2
6,10	0,5	50,6	52,5	+ 3,8

Umfang auftreten. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, weichen die Höhen der polarographischen Stufen bei der Cd-Bestimmung in der Suspension oder nach dem Zentrifugieren nur ganz geringfügig von einander ab und zeigen dabei keinerlei Tendenz.

Ebenso unbedeutend sind die Auswirkungen eines Magnetrührers auf die polarographischen Messungen: Nur am frei fallenden Quecksilbertropfen (klassische Methode) findet man eine deutliche Erhöhung des Diffu-

Tabelle 2

Polarographische Stufenhöhe einer 10^{-3}m Cd^{2+} -Lösung bei frei fallendem Quecksilbertropfen in mm.

Ohne Rühren	Mit Rühren		
	190 U/min	290 U/min	360 U/min
198,8 mm	203,1 mm	212,4 mm	236,6 mm
Bei elektromechanisch geregelter Tropfzeit von 0,5 Sek.:			
151,7 mm	148,7 mm	148,2 mm	148,6 mm .

sionsgrenzstromes; beim kontrollierten Tropfenfall, wie ihn der Rapid-Polarographierstand ermöglicht, ergeben sich dagegen nur ganz geringe Änderungen. Ganz ohne Einwirkung auf die polarographischen Meßwerte läßt sich das Absitzen des Niederschlages dadurch verhindern, daß man einen leichten Stickstoffstrom durch die Lösung leitet, was - zum Entlüften der Lösungen - am Polarographierstand sowieso vorgesehen ist.

Aufgrund dieser Voruntersuchungen konnte nun für kinetische Sorptionsmessungen ein neues polarographisches Verfahren entwickelt werden, durch welches die Cd-Konzentration in dem System $\text{Cd}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_3$ bereits von der ersten Minute an laufend verfolgt werden kann : Im Meßgefäß stellt man durch Zugabe von KOH zu einer AlCl_3 -Lösung eine $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension her, die somit bereits das als Grundelektrolyt notwendige KCl enthält. Unter starkem Rühren und leichtem N_2 -Strom wird dann eine Cd^{2+} -Salz-Lösung zugegeben und gleichzeitig der Papiervorschub des Polarographen eingeschaltet. Die Spannung ist auf das Halbstufenpotential des Cd^{2+} (hier -0,57 V) fest eingestellt, wo die Wechselstromkurve ihr Maximum hat. Sofort nach beendeter Cd-Zugabe kann man den Rührer abschalten, und bekommt so von etwa einer halben Minute an fortlaufend die Cd-Spitzenstromstärke aufgetragen, die der Konzentration proportional ist. Nach etwa 10 Minuten werden die Konzentrationsänderungen bereits so langsam, daß es genügt, alle 3, 5 oder 10 Minuten eine Einzelmessung vorzunehmen. Eine solche polarographische Meßreihe gibt bis zur 15. Minute die Abbildung 2 wieder. - Nach Beendigung der Sorptionsmessungen kann man noch die zu Anfang zugesetzte Cd-Gesamtmenge c_0 bestimmen, indem man so viel HCl zusetzt, wie zur Auflösung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ nötig ist, und aus dem so erhaltenen Meßwert

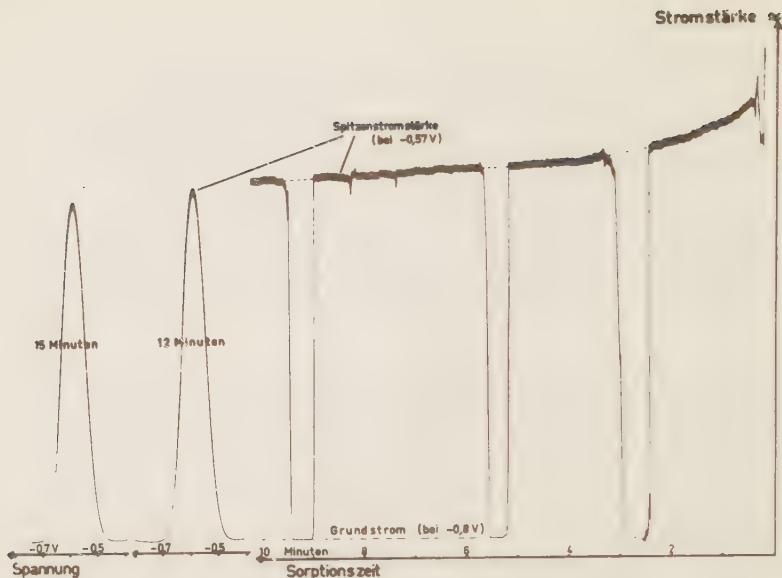


Abb. 2: Polarographische Messung des Sorptionsverlaufs

unter Berücksichtigung der durch die Salzsäure bewirkten Volumenänderung die Spitzenstromstärke für „100 % Cd gelöst“ berechnet.

Nach diesem neuen Verfahren wurden die im folgenden dargestellten kinetischen Sorptionsmessungen gewonnen. Die Vorteile dieser Meßtechnik sind beträchtlich, wenn man bedenkt, daß bei der früher fast ausschließlich angewandten radiochemischen Methode, bei der das Abfiltrieren des Niederschlages unerläßlich ist, mindestens 10 bis 15 Minuten bis zum ersten Meßwert vergehen. Wie sich noch zeigen wird, sind es hier gerade die in der ersten halben Stunde ablaufenden Vorgänge, deren Kenntnis das richtige Beschreiben des Sorptionsmechanismus überhaupt erst ermöglicht.

Für andere polarographische Cd-Bestimmungen wurden Eichgeraden erstellt, die für jeden Empfindlichkeits-

bereich des Polarographen den linearen Zusammenhang zwischen Spitzenstromstärke und Konzentration bestätigten. Nur standen die Anstiege dieser Eichgeraden nicht genau in dem Verhältnis zueinander, das gemäß den angegebenen Empfindlichkeiten zu erwarten wäre; zum Beispiel verhielten sich die Spitzenstromstärken einer Lösung bei den Empfindlichkeiten $5 \cdot 10^{-8}$ und $2 \cdot 10^{-8}$ A/mm wie 1:2,64. Dieser Fehler ließ sich bei der Auswertung natürlich leicht eliminieren.

b. Wahl der Konzentrationen

Die direkte polarographische Cd-Bestimmung mit Gleich- oder Wechselstrom ist prinzipiell bei allen Konzentrationen zwischen 10^{-1} und 10^{-6} Mol/l möglich. Durch die inverse Polarographie, bei der man die zu bestimmenden Metallionen zunächst über längere Zeit an einem einzigen hängenden Quecksilbertropfen abscheidet und anschließend nach Umpolung wieder oxydativ löst, läßt sich die untere Grenze bis auf 10^{-8} und 10^{-9} Mol/l herabsetzen. Am unproblematischsten ist die Bestimmung jedoch im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-5} Mol/l. Eine Cd-Ausgangskonzentration von 10^{-3} Mol/l würde also eine bequeme und sichere Bestimmung aller Restkonzentrationen bis unter 1% ($\approx 10^{-5}$ Mol/l) herab zulassen.

Es ist jedoch noch zu prüfen, wie hoch man bei dieser Cd-Konzentration mit dem $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Überschuß gehen muß, damit im pH-Bereich unterhalb 7,8 merkliche Mengen Cd^{2+} sorbiert werden; denn oberhalb dieses pH-Wertes zeigen reine Cd^{2+} -Salz-Lösungen beim Versetzen mit KOH bereits eine Trübung durch ausgefälltes Cadmiumhydroxid (L.1). Abbildung 3 zeigt nun die pH-Abhängig-

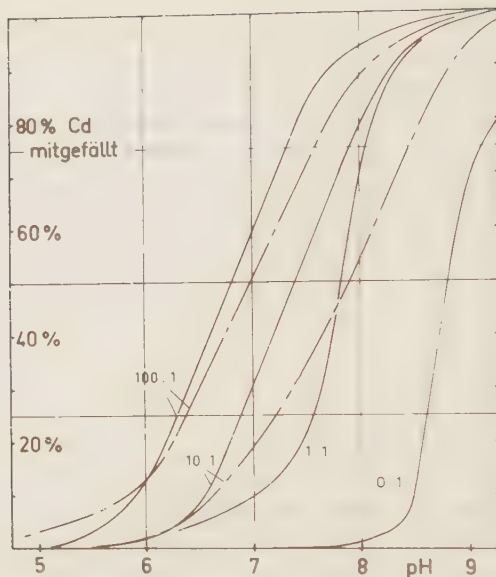


Abb. 3: Mitfällung von 10^{-3} Mol/l CdSO_4 (--- CdCl_2) an Aluminiumhydroxid bei verschiedenen Molverhältnissen Al:Cd. 23-25°C.

keit des mitgefällten Cd-Anteils bei Zugabe von KOH zu Lösungen mit gleichbleibendem Cd^{2+} -Gehalt von 10^{-3} Mol/l und verschiedenem Al^{3+} -Gehalt. Beim Verhältnis Al:Cd = 10:1 und pH 7,8 sind dies etwa 56%; bei Verwendung von CdCl_2 statt CdSO_4 nur 45%. Da ein Al-Überschuß von 100:1 (0,1 Mol/l Al) die Suspension unnötig dickflüssig werden läßt, wählte ich für die meisten kinetischen Messungen das Verhältnis 50:1. Trotz der etwas schlechteren Sorbierbarkeit arbeitete ich mit CdCl_2 statt CdSO_4 , um möglichst wenige Ionenarten in der Lösung zu haben. Außerdem werden, wie sich zeigte, bei 50-fachem Al-Überschuß und Verwendung von CdCl_2 noch fast 80% Cd sorbiert, bevor es beim pH 7,8 selbst als Hydroxid auszufallen beginnt.

Die Ansätze für die kinetischen Meßreihen mischte ich demgemäß aus

	5 ml 0,2 m AlCl_3 ,
	11,7 ml tridest. Wasser,
	ca. 1,3 ml 2,2 n KOH

und nach

Eintritt der pH-Konstanz 2 ml 10^{-2} m CdCl_2 ,

und erhielt so eine Suspension mit folgenden

Konzentrationen :

	0,05 Mol/l $\text{Al}(\text{OH})_3$
	0,001 Mol/l Cd^{2+}
	0,15 Mol/l K^+
	0,152 Mol/l Cl^- .

Wenn man bedenkt, wie sehr sich die Lage des Sorptionsgleichgewichtes dabei alleine durch die Anwesenheit von 0,001 Mol/l SO_4^{2-} statt 0,002 Mol/l Cl^- verändert (durch Verwendung von CdSO_4 statt CdCl_2), so erhält man einen Eindruck von dem starken Einfluß der Anionen auf die Sorption der Kationen, der bei keinem Modell für den Sorptionsvorgang außer Acht gelassen werden darf.

c. Einflüsse und Wahl der Temperatur

Eine wichtige Feststellung für die Betrachtung des Sorptionsvorganges geht aus den Abbildungen 4 und 5 hervor: Die Sorption von Cd^{2+} -Ionen an Aluminiumhydroxid nimmt - bei konstantem pH - mit der Temperatur zu. Das geht sowohl aus den kinetischen Messungen bei gleichzeitiger (Abb.5a) und nachträglicher (Abb.5b) Cd-Zugabe hervor, als auch aus den Kurven, die die Lage des Gleichgewichtes in Abhängigkeit vom pH (Abb.4) wiedergeben. Die Deutung dieser Feststellung ist jedoch nicht ganz unproblematisch. Bezieht man sich nämlich auf eine Reaktion



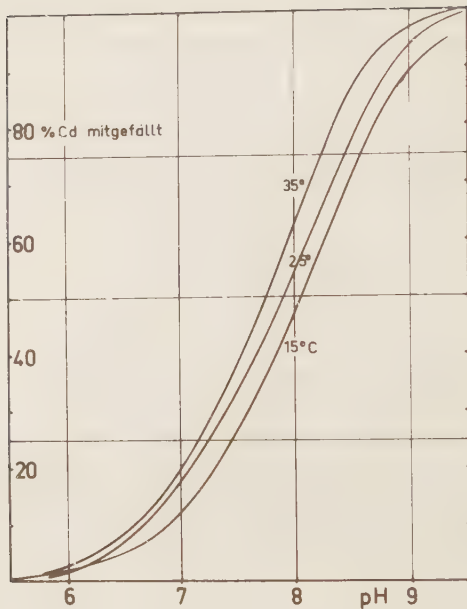


Abb. 4 :
Mitfällung von
 CdCl_2 (10^{-3} m)
an $\text{Al}(\text{OH})_3$ (10^{-2} m)
bei verschiedenen
Temperaturen.

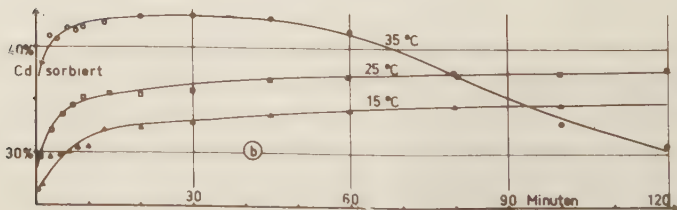
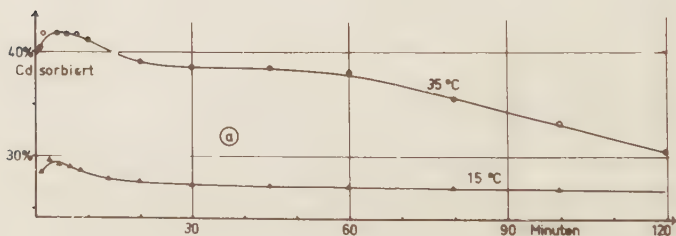


Abb. 5 : Zeitabhängigkeit der Sorption von CdCl_2 an
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Konzentrationen wie Abb.4).

a) Mitfällung, pH 7,45 b) Nachträgl. Cd-Zugabe, pH 7,7 .

so müßte diese entsprechend den Beobachtungen endotherm sein; entsprechendes wurde auch z.B. von L. IMRE (L.6) für Sorptionsvorgänge an Ionenkristallen gefunden. Im hier untersuchten Sorptionssystem liegt jedoch die Vermutung nahe, daß OH^- -Ionen direkt an der Reaktion beteiligt sind (vgl. S.39), wodurch ja auch das Gleichgewicht pH-abhängig wird. Betrachtet man demgemäß eine Reaktion



so kommt man zu völlig anderen Ergebnissen, da sich das Ionenprodukt des Wassers so mit der Temperatur ändert, daß bei gleichem pH und höherer Temperatur eine größere OH^- -Konzentration vorliegt. Berücksichtigt man dies rechnerisch, so nimmt die Gleichgewichtskonstante der obigen Reaktion mit steigender Temperatur ab, die Reaktion verläuft nach rechts also exotherm. - Es wäre jedoch verfrüht, daraus Schlüsse zu ziehen, da zunächst einmal der Mechanismus des Sorptionsvorganges gesichert sein muß.

Wichtig für die Wahl einer geeigneten Temperatur ist daher in erster Linie die Berücksichtigung einer Erscheinung, die am deutlichsten in den kinetischen Messungen der Abbildung 5 bei 35°C zum Ausdruck kommt: Infolge der Alterung des amorphen Aluminiumhydroxids beobachtet man nach etwa 45 Minuten eine starke Desorption von Cd^{2+} -Ionen. Das zunächst vorliegende sog. Ortho-Gel kondensiert dabei unter gleichzeitiger Abgabe eingelagerter Fremdionen zu Ketten-, Netz- und Gitterstrukturen. Diese Erscheinung überlagert sich natürlich dem eigentlich zu untersuchenden Sorptionsvorgang auf höchst unangenehme Weise, und veranlaßte andere Autoren (L.7), von amorphen Adsorbentien abzugehen und lieber unveränderliche, kristalline Niederschläge zu untersuchen. Bei niedriger Temperatur wird der Alterungs-

prozeß jedoch so langsam, daß er für einige Stunden praktisch ohne Einfluß auf die Sorption bleibt. Aus diesem Grunde wurden alle weiteren kinetischen Untersuchungen bei 15°C durchgeführt. Die Meßlösungen befanden sich dabei in einem Glasmantelgefäß, das an den Wasserumlauf eines Colara-Ultra-Thermostaten angeschlossen war.

d. Ausgangsstoffe und Vorratslösungen

Für die kinetischen Messungen wurden folgende Lösungen verwendet:

0,2 m AlCl_3 , hergestellt aus $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ reinst, kristallisiert, von der Firma Merck. Gehaltsprüfung durch Fällung als Oxinat.

0,01 m CdCl_2 , hergestellt aus CdCl_2 , rein, von Merck. Gehaltsprüfung anfänglich durch Fällung als $\text{Cd}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$, bei späteren Ansätzen durch polarographischen Konzentrationsvergleich.

2,2 n KOH, hergestellt aus KOH p.a. in Plätzchenform von Merck nach Ablösen der äußersten, karbonathaltigen Schicht. Gehaltsbestimmung volumetrisch mit $\frac{1}{10}$ HCl (Ampulle von Merck). Später wurde auch 1 n KOH aus einer Merck-Ampulle verwendet.

Alle Lösungen wurden mit Wasser hergestellt, das in einer Quarzapparatur dreifach destilliert worden war.

Abgemessen wurden die Al- und Cd-Lösungen mit 5- bzw. 2-ml-Vollpipetten, die Kalilauge mit einer 5-ml- und teilweise mit einer 0,5-ml-Kolbenbürette.

Durchführung und Ergebnisse

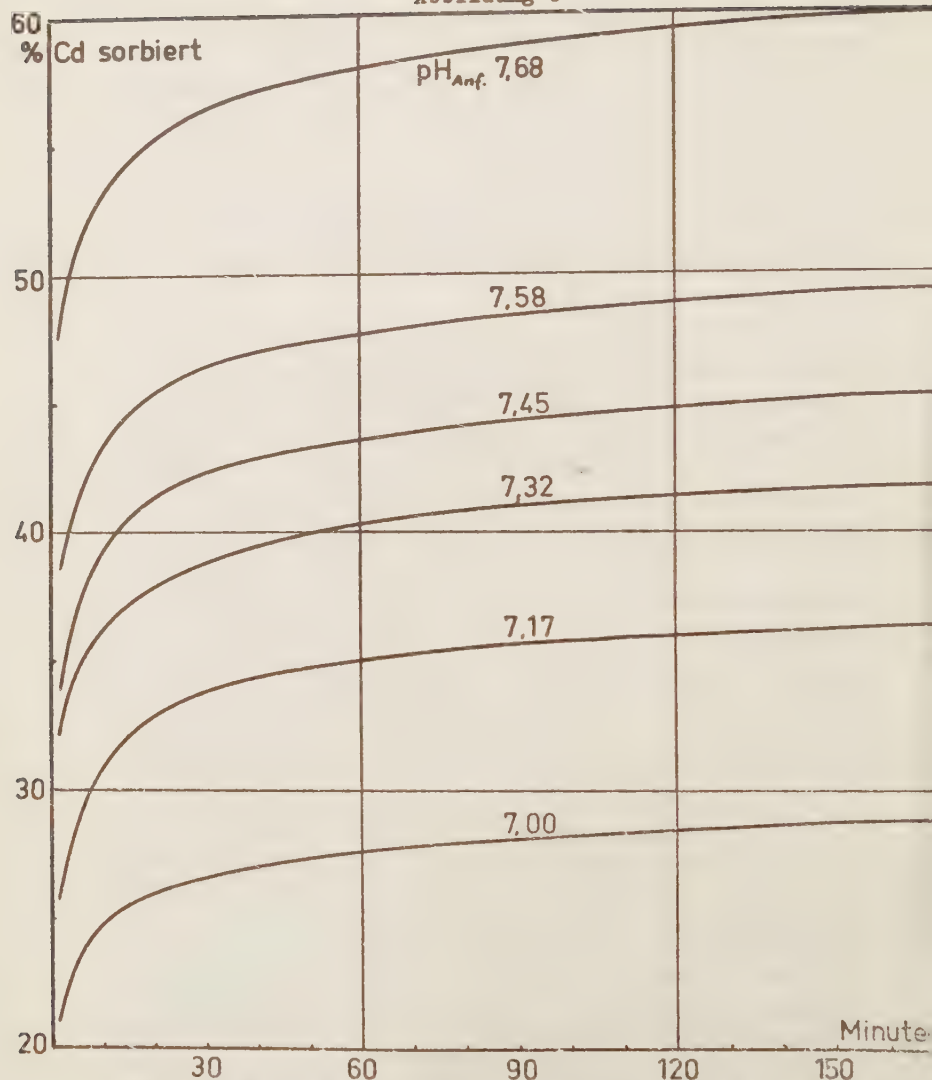
der kinetischen Untersuchung

Da wesentliche Details der Versuchsdurchführung schon in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben und begründet wurden, genügt hier eine kurze, gesamttheiliche Darstellung :

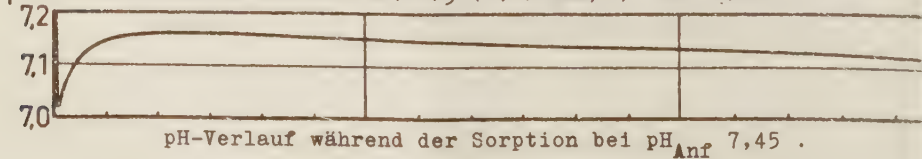
Im auf 15°C temperierten Meßgefäß wurde die AlCl_3 -Lösung mit Wasser und der angegebenen Menge Kalilauge versetzt, bis sich pH-Werte zwischen 6,9 und 7,8 einstellten. Diese wurden mit einer Glaselektrode vom Typ HA 52 (später auch HTA 51) von Schott und einem Knick-Präzisions-pH-Meter gemessen und während der ganzen anschließenden Sorptionszeit verfolgt. Etwa 15 bis 20 Minuten nach der Fällung, wenn die Glaselektrode einigermaßen konstante Werte zeigte (pH_{Anf}), wurde das Meßgefäß an den Polarographierstand mit Quecksilbertropf- und Bezugselektroden gebracht und die CdCl_2 -Lösung zugegeben. Von diesem Zeitpunkt ($t=0$) an wurde dann auch die Cd^{2+} -Konzentration nach dem auf Seite 10-11 beschriebenen polarographischen Verfahren verfolgt und registriert. Die Messungen gingen meist über drei Stunden, obwohl auch danach die Sorption noch geringfügig zunahm, jedoch, wie sich herausstellte, fast niemals mehr als ein Prozent. Danach trat leichte Desorption durch Alterung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ ein.

Für jedes angegebene pH_{Anf} wurden nach diesem Arbeitsprinzip zwei bis drei Meßreihen aufgenommen. Ihre Mittelwerte ergaben jeweils eine Kurve der Abbildung 6. Wo es nicht gelang, das gewünschte pH ein zweites Mal genau zu treffen, wurden alle Sorptionswerte einer solchen Messung mit einem „Koinzidenz-Faktor“ multipliziert. Dadurch konnten beide Meßreihen größtenteils

Abbildung 6



Zeitlicher Verlauf der Sorption von Cd^{2+} (10^{-3} Mol/l $CdCl_2$) an frisch gefälltem $Al(OH)_3$ (0,05 Mol/l) bei $15^\circ C$.



pH-Verlauf während der Sorption bei $pH_{Anf} 7.45$.

zur Deckung gebracht bzw. in abweichenden Kurvenabschnitten gemittelt werden. Dieses Projektionsverfahren, das innerhalb kleiner pH-Bereiche sicherlich zulässig ist, wird bezüglich seiner Anwendbarkeit auf weiter auseinanderliegende Sorptionskurven noch zu diskutieren sein.

Tabelle 3

pH _{Anf}	pH _{End}	% Cd sorbiert nach		
		1 Min.	60 Min.	170 Min.
7,00	6,79	21,0	27,7	28,9
7,17	6,94	25,5	35,1	36,4
7,32	7,03	31,8	40,2	41,8
7,45	7,12	32,6	43,6	45,3
7,58	7,24	36,7	47,7	49,3
7,68	7,39	46,4	58,0	60,0

Die Abbildung 6, deren wichtigste Meßwerte in Tabelle 3 zusammengefaßt sind, läßt erkennen, daß die Hauptmenge der beim gegebenen pH überhaupt sorbierbaren Cd^{2+} -Ionen schon innerhalb der ersten Minute vom Aluminiumhydroxid festgehalten wird. Nach Ablauf einer Stunde nimmt die Sorption dann nur noch sehr langsam zu. Das während der Sorption gemessene pH sinkt in der ersten Minute um etwa 0,4 Einheiten und steigt im Laufe der anschließenden halben Stunde wieder um rund 0,15 Einheiten an. Wahrscheinlich infolge der Alterung des amorphen $\text{Al}(\text{OH})_3$ geht das pH gegen Ende der Messung dann wieder ganz langsam zurück. (Diesen allmählichen pH-Rückgang beobachtet man auch bei amorphem $\text{Al}(\text{OH})_3$ allein; er wird durch höhere Temperatur wesentlich beschleunigt.) - Der hier gefundene pH-Verlauf wird allerdings aus verschiedenen Gründen noch kritisch beleuchtet werden müssen.

Da sich vor Beginn der kinetischen Messungen nicht immer gleich schnell ein konstantes pH einstellte,

wurde bei einer weiteren Serie von Messungen nach der Fällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ jedesmal eine Stunde bis zur Zugabe der CdCl_2 -Lösung gewartet. Das hat zwar den kleinen Nachteil, daß die Alterung zu Beginn der Messung schon etwas weiter fortgeschritten ist, so daß die Sorptionsfähigkeit etwas geringer sein dürfte. Dafür hat man aber den Vorteil gut übereinstimmender Anfangsbedingungen.

Ferner stellt jede der in Abbildung 7 dargestellten Sorptions-Zeit-Kurven das Ergebnis nur einer Meßreihe dar. Dafür liegen die erhaltenen Kurven, wie man sieht, enger beieinander, und lassen Änderungen der sorbierten Menge und des Sorptionsverhaltens bereits in kleineren pH-Intervallen erkennen.

Abb. 7 (Seite 22): Zeitlicher Verlauf der Sorption von Cd^{2+} (10^{-3}Mol/l CdCl_2) an $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($0,05\text{ Mol/l}$). Cd-Zugabe 1 Stunde nach Fällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$.

pH-Verlauf während der Sorption bei $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,49$.

Tabelle 4

pH_{Anf}	pH_{End}	% Cd sorbiert 1 Min.	60 Min.	nach 180 Min.
6,96	6,74	17,3	27,4	(28,7)
7,07	6,85	24,2	33,0	34,2
7,23	6,98	28,4	37,1	38,7
7,38	7,05	32,6	41,0	(42,7)
7,49	7,19	34,0	43,2	45,2
7,60	7,26	38,7	48,8	50,7
7,67	7,30	41,5	53,7	(56,1)
7,75	7,43	45,6	57,7	60,6

() extrapolierte Werte

Die Unterschiede gegenüber den Sorptionskurven der Abbildung 6 sind wirklich sehr gering; auffällige Abweichungen zeigen sich allein beim Vergleich der hier gezeigten Kurve vom $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,49$ mit der Kurve vom $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,45$ aus Abbildung 6, die in Tabelle 5 gegenübergestellt werden.

Abbildung 7

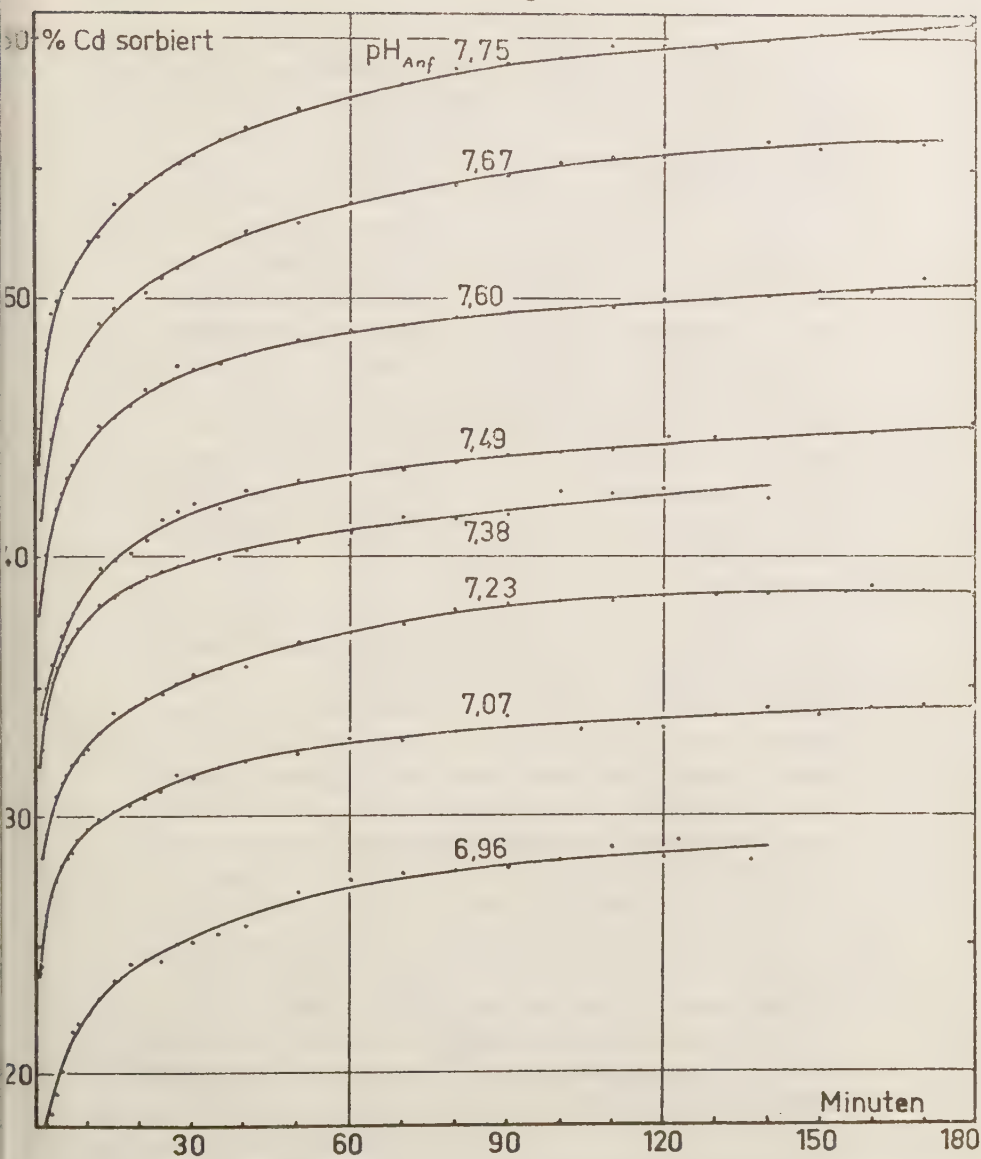


Tabelle 5

Cd - Zugabe	pH _{Anf}	pH _{End}	% Cd sorbiert nach	
			30 Min.	170 Min.
ca. 15 Min.	7,45	7,11	43,3	45,3
60 Minuten	7,49	7,19	41,8	45,1
nach Fällung des Al(OH) ₃				

Bei der Messung am ganz frisch gefällten Aluminiumhydroxid ist die Sorption nach drei Stunden etwas größer, obwohl die pH-Werte im Mittel um 0,06 Einheiten niedriger lagen. Noch größer ist der Unterschied der Sorption nach 30 Minuten, was darauf zurückzuführen sein könnte, daß gerade in dieser ersten Zeit das frisch gefällte Hydroxid-Gel besonders sorptionsfähig ist. Ob die Unterschiede zwischen diesen beiden Kurven jedoch charakteristisch sind, läßt sich erst nach gründlichen Vergleichsrechnungen entscheiden.

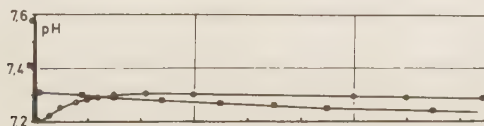
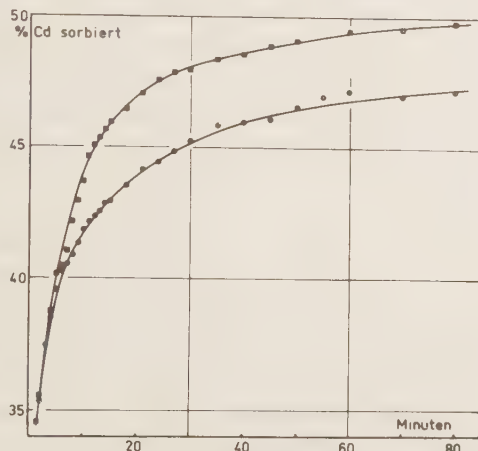
Die hier gemessenen pH-Effekte während der Sorption unterscheiden sich überhaupt nicht von den vorher gefundenen. Will man nun aber den Einfluß, den die H^+ - bzw. OH^- -Ionen offensichtlich auf die Sorption ausüben, wenigstens für die Dauer einer Messung ausschalten, so hat man eigentlich nur zwei Möglichkeiten: Entweder hält man das pH durch Zugabe minimaler Säure- und Basemengen konstant, oder man setzt eine Pufferlösung zu. Zunächst wurde der letzte, einfachste Weg gewählt, wobei sich allerdings das Problem stellte, ein Puffergemisch zu finden, das den Sorptionsverlauf möglichst wenig beeinflusst. Hierbei scheiden von vornherein alle Systeme aus, die Karbonat, Tartrat, Phosphat oder Citrat enthalten, da alle diese Anionen mit Cd^{2+} schwerlösliche Niederschläge bilden. Übrig bleiben praktisch allein die Borate, die im Gemisch z.B. mit Salzsäure gute Pufferwirkung zwischen pH 7,7 und 9 ergeben. Dabei zeigte sich in der Praxis erfreulicherweise, daß die

Wirkung des verwendeten Borat-Salzsäure-Puffers von Merck auch bei niedrigeren pH-Werten den hier gestellten Anforderungen noch gut genügte. In einem Ansatz, der statt 11,3 ml Wasser die gleiche Menge dieser Pufferlösung enthielt, fand ich dann mit derselben Glaselektrode (Typ HA 52) folgenden pH-Verlauf :

Abb. 8 :

Sorptionsverlauf
von Cd^{2+}
an $\text{Al}(\text{OH})_3$
und pH-Verlauf;

- ooo ohne Pufferlösung,
 $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,58$
- mit 11,3 ml
Borat-HCl-
Pufferlösung
 $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,41$



Das pH-Minimum, das sonst nach ca. einer Minute auftrat, verschwindet offenbar durch Zusatz von Pufferlösung vollständig; ferner wird die Differenz zwischen pH_{Anf} und pH_{End} viel kleiner (etwa 0,2 statt 0,3-0,4 pH-Einheiten.) Den langsamen, alterungsbedingten pH-Rückgang während der Messung jedoch vermag die Pufferlösung nicht aufzufangen.

Sodann fällt noch auf, daß bei Zugabe von Pufferlösung erheblich mehr Cd sorbiert wird, obwohl die pH-Werte der Vergleichsmessung ohne Puffer am Anfang und am

Ende höher lagen. Auch hier zeigt sich also der Einfluß von Anionen (hier Borat) auf die Sorption der Cd^{2+} -Kationen. Ob dadurch auch der Mechanismus verändert wird, soll durch spätere Berechnungen geprüft werden.

Da sich herausstellte, daß bereits 1 ml Pufferlösung in 20 ml Meßlösung den pH-Verlauf in fast gleicher Weise glättet wie in dem oben dargestellten Fall, wurden bei den nachfolgenden Messungen der in Abbildung 9 dargestellten Sorptions-Zeit-Kurven folgende Ansätze verwendet :

5 ml 0,2 m AlCl_3
 1 ml Borat-HCl-Pufferlösung
 pH 8 von Merck
 9,2...9,3 ml tridest. Wasser
 2,7...2,8 ml 1 n KOH
 2 ml 10^{-2} m CdCl_2 .

Außerdem wurde hier eine neue Glaselektrode vom Typ HTA 51 von Schott eingesetzt.

Abb. 9 (Seite 26): Sorptionsverlauf von Cd^{2+} an $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei Gegenwart von 1 ml Borat-HCl-Pufferlsg. Cd-Zugabe 1 Std. nach Fällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$. 15°C .
 pH-Verlauf bei pH_{Anf} 7,50.

Tabelle 6

pH_{Anf}	pH_{End}	% Cd sorbiert nach		
		1 Min.	60 Min.	180 Min.
7,29	6,96	(25)	35,7	37,7
7,50	7,22	43,3	52,2	54,6
7,65	7,30	45,4	59,7	(61,6)

Auch hier kann man feststellen, daß infolge der Puffer-Zugabe bei etwa gleichem pH nach 3 Stunden 1-3% Cd mehr sorbiert werden. Es genügt also schon diese geringe Menge Borat-Ionen, um die Lage des Sorptionsgleichgewichtes merklich zu verschieben.

Nun wurde diese Glaselektrode vom Typ HTA 51 auch

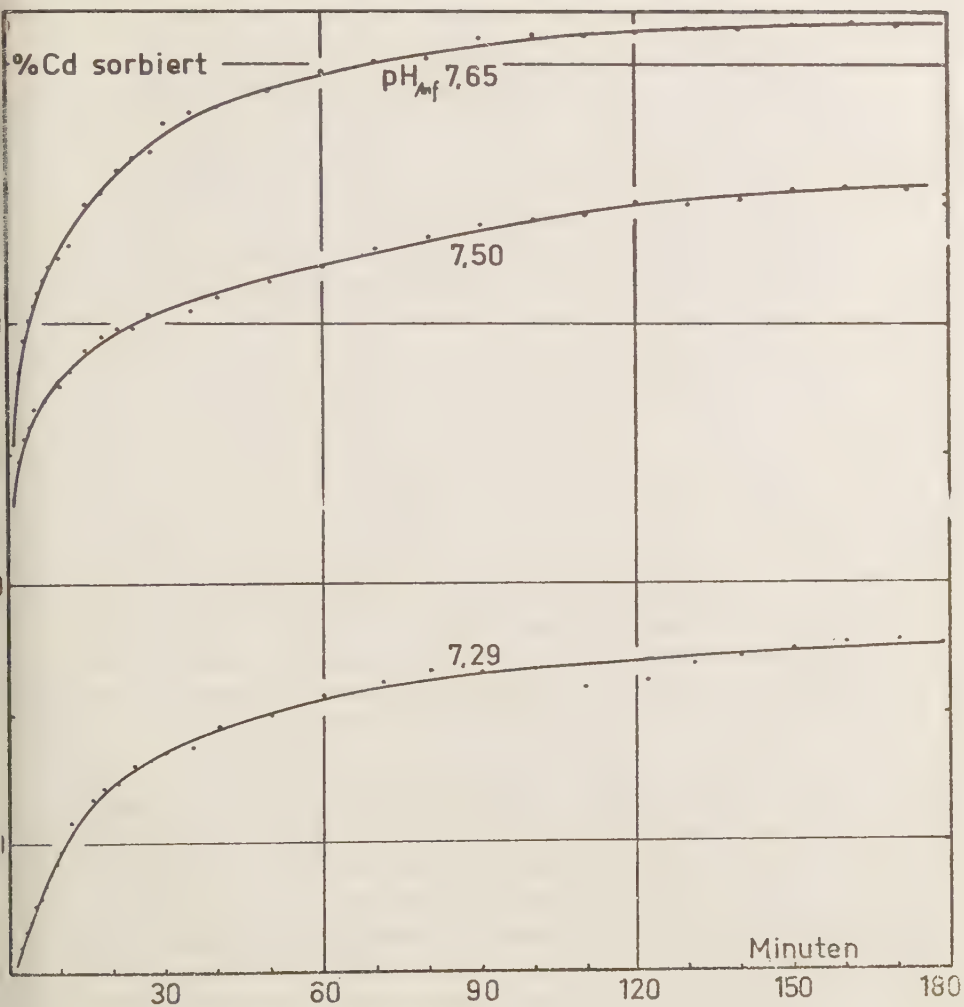
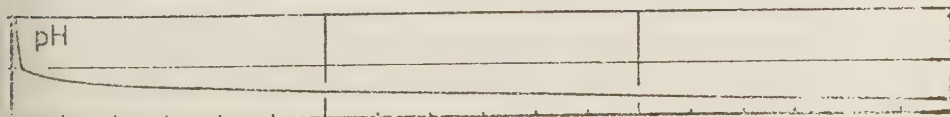


Abbildung 9



zu Messungen ohne Pufferlösung herangezogen, und dabei ergab sich eine große Überraschung: Die neue Elektrode zeigte auch ohne Pufferlösung kein Minimum bei Zugabe von Cd^{2+} zur $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension oder höchstens eine schwache Andeutung davon, - und das, obwohl sie sonst viel schneller auf pH-Änderungen ansprach. Die Abbildung 10 gibt einige charakteristische Reaktionen der verwendeten Glaselektroden HA 52 (—) und HTA 51 (- - -) auf verschiedenartige pH-Änderungen bei 25°C wieder.

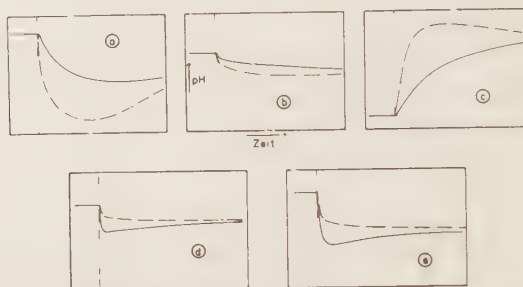


Abb. 10 : Einstelleffekte verschiedener Glaselektroden bei Zugabe von HCl , KOH oder CdCl_2 zu KCl -Lösung bzw. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension.

a) $\text{KCl} + \text{HCl}$ b) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$ c) $\text{KCl} + \text{KOH}$

d) $\text{KCl} + \text{CdCl}_2$ e) $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{CdCl}_2$

(Schematisch; Ordinate gibt etwa pH 7,0 bis 7,5 wieder, Abszisse etwa 15 Minuten).

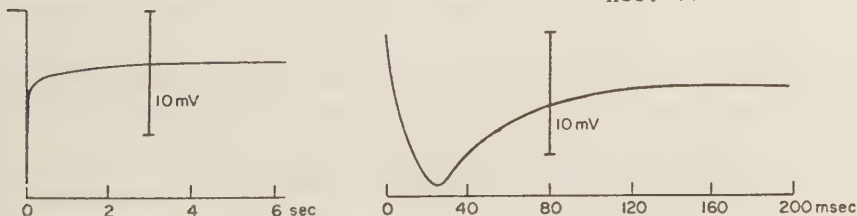
Die Befürchtung, die auftretenden Minima und Maxima seien Folgen lokaler Überkonzentration bei der Zugabe von HCl etc., konnte widerlegt werden: Wenn beide Glaselektroden erst eine Minute nach der Reagenszugabe in die Lösung eingetaucht wurden, zeigten sich genau die gleichen pH-Effekte. Es wurden auch noch weitere Elektroden getestet, die in ihren Meßergebnissen zum Teil der einen und zum Teil der anderen der beiden beschriebenen Glaselektroden ähnelten. Man steht also vor der Frage, welchem pH-Verlauf während der Sorption

man mehr Glauben schenken darf.

Gehen wir dabei zunächst von den Ergebnissen in KCl-Lösung aus: Das Absinken des pH bei Zugabe von CdCl_2 (Abb. d) ist an sich zu erwarten, da CdCl_2 -Lösung sauer reagiert. Da aber hier keine Sorptions- oder Fällungsvorgänge stattfinden, sollte sich, wie die Glaselektrode HTA 51 zeigt, sofort das pH des neuen Gleichgewichtszustandes einstellen. Das Minimum, das das Potential an der anderen Glaselektrode durchläuft, ist chemisch nicht erklärbar. In der $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspension (Abb. 10e) könnte dagegen das Ansteigen des pH, welches die Glaselektrode HA 52 anzeigt, eventuell eine Folge des Sorptionsvorganges sein, wenn dabei H^+ -Ionen verbraucht oder OH^- -Ionen frei werden würden. Dem widerspricht aber die Tatsache, daß die Differenz zwischen dem Anfangs-pH und dem nach 3 Stunden hier eindeutig größer ist als in KCl-Lösung, nämlich etwa 0,3 pH-Einheiten gegenüber 0,1. Demnach verbraucht die Sorption also OH^- -Ionen und senkt das pH. Das Minimum der Abbildung 10e bleibt wiederum unerklärlich, und die Meßwerte der Elektrode vom Typ HTA 51 erscheinen dadurch glaubhafter.

Glücklicherweise sind auch schon erfahrenere Chemiker bei der Benutzung von Glaselektroden auf das Phänomen eines kurzzeitigen Potential-Minimums gestoßen: G.A. RECHNITZ (L.8) beispielsweise fand an einer kationensensitiven Glaselektrode beim plötzlichen Ändern der Sr^{2+} -Konzentration in einer K^+ - und Sr^{2+} -haltigen Lösung folgenden Potentialverlauf :

Abb. 11



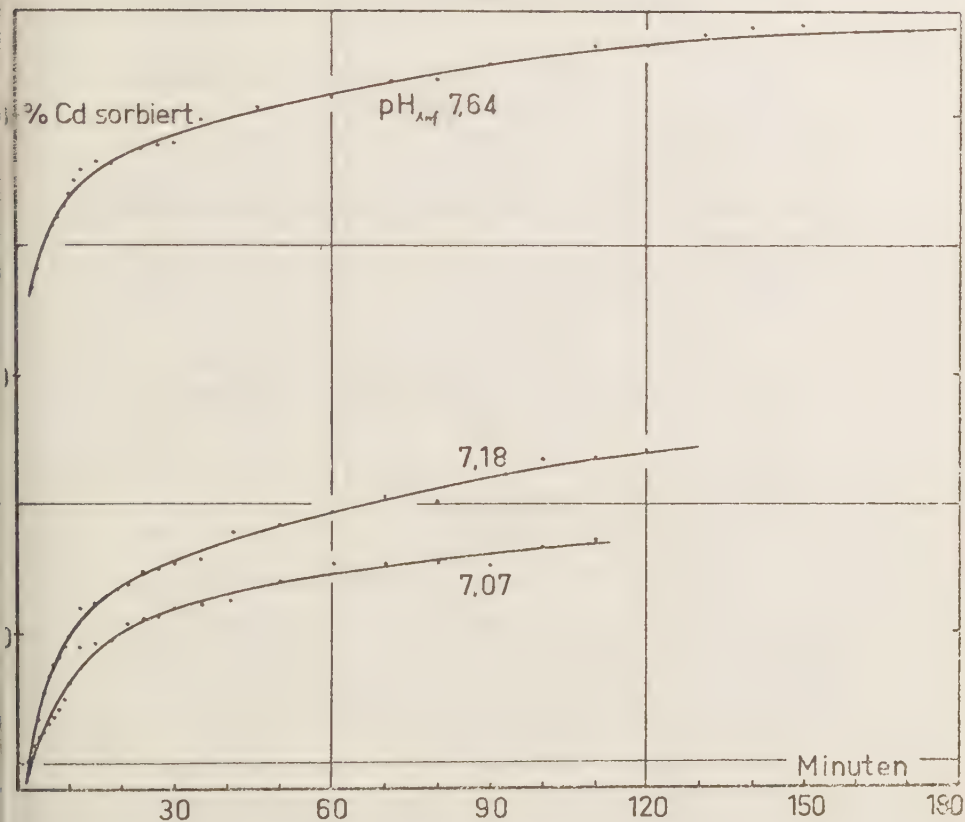
SPORNITZ erklärt das damit (L.9), daß bis zur Einstellung eines konstanten Potentials zwei Vorgänge innerhalb der Glasmembran ins Gleichgewicht kommen müssen: Der Ionenaustausch im äußeren Teil und der Aufbau eines Diffusionspotentials im inneren Teil der Gelschicht. Bei einer plötzlichen Änderung der Konzentration eines Kations in der Lösung stellen sich diese beiden Gleichgewichte nacheinander und zum Teil auch mit unterschiedlicher Geschwindigkeit neu ein, so daß für kurze Zeit das gemessene Gesamtpotential verfälscht wird. - G. EISENMAN (L.10) fand an anderen Elektroden auch länger anhaltende Abweichungen vom Gleichgewichtspotential.

Nach alledem dürfte also feststehen, daß der pH-Verlauf, den die Glaselektrode vom Typ HTA 51 anzeigt, die wirklich vorliegenden Verhältnisse am besten wiedergibt. Es wurden deshalb unter Verwendung dieser Elektrode noch einige Sorptions-Zeit-Kurven durchgemessen und in Abbildung 12 dargestellt. Sie wurden unter sonst gleichen Bedingungen aufgenommen wie die Kurven der Abbildung 7, und entsprechen deshalb auch in ihrem Verlauf diesen Kurven am besten.

Abb. 12 (Seite 30): Sorptionsverlauf von Cd^{2+} an $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cd-Zugabe 1 Std. nach Fällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$.
pH-Verlauf während der Sorption bei $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,18$,
gemessen mit Glaselektrode HTA 51. Zum Vergleich:
 $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,23$ aus Abb.7, gemessen mit Glasel. HA 52.

Man sieht, daß bei gleichem Anfangs-pH nur die ab zwei Stunden gemessenen pH-Werte gut übereinstimmen wurden. Die gesamte Abweichung der von der Glaselektrode HA 52 angezeigten Kurve kann, wie oben erläutert, nur auf einem Einstelleffekt der Elektrode beruhen. Nach diesen Erfahrungen muß jedoch dahingestellt bleiben, wie verläßlich selbst die mit Glaselektrode HTA 51 erhaltenen Ergebnisse für jeden einzelnen Zeitpunkt sind, besonders am Anfang des Sorptionsvorganges.

Abbildung 12



D i s k u s s i o n

Es liegt nahe, die beschriebenen Ergebnisse zunächst mit denen von Gleichgewichtsmessungen am Sorptions-system $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Cd}^{2+}$ zu vergleichen. In Abbildung 13 soll gezeigt werden, wie sich die Sorption, die hier nach drei Stunden erreicht wird, quantitativ von dem Gleichgewichtszustand unterscheidet, der sich bei der Mitfällung von Cd^{2+} an amorphem $\text{Al}(\text{OH})_3$ schon nach wenigen Minuten einstellt.

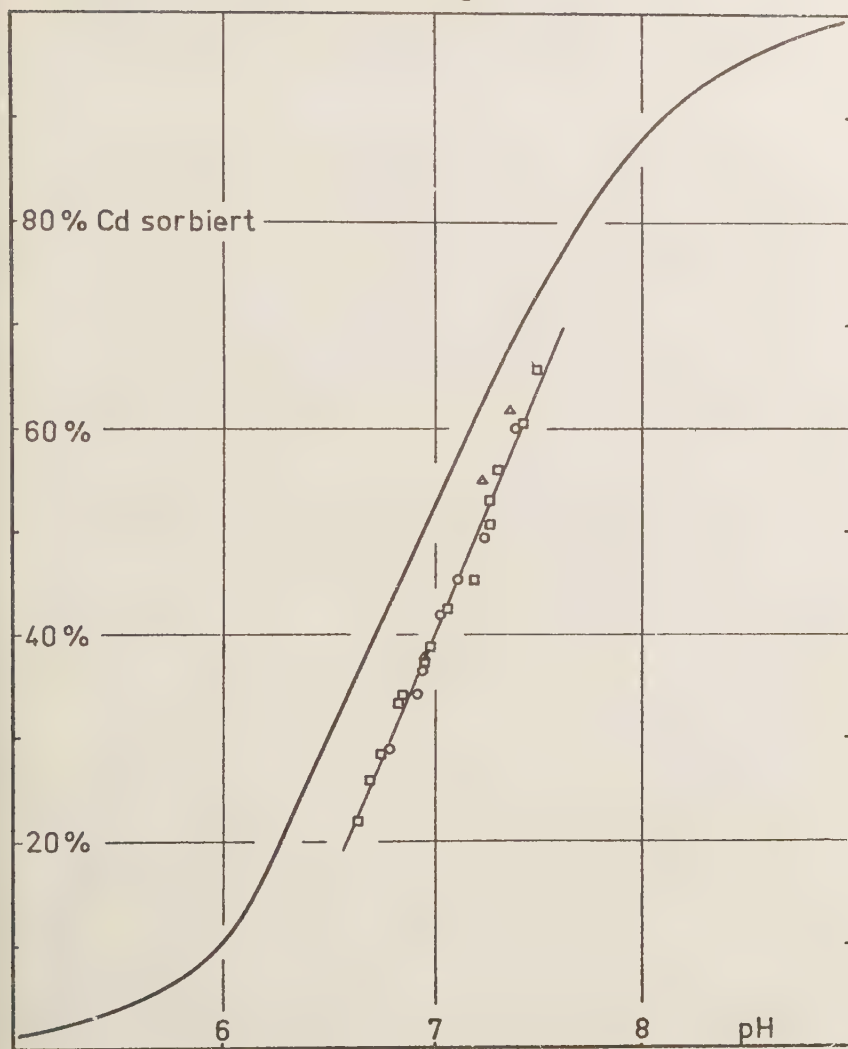
Abb. 13 (Seite 32): Sorption von Cd^{2+} an amorphem Aluminiumhydroxid bei Mitfällung (durchgezogene Kurve) und nachträglicher Cd-Zugabe. $\text{Al}:\text{Cd} = 50:1$ (10^{-3} Mol/l CdCl_2 , 15°C).

- Sorptionswerte aus Abb.6 (frisch gefälltes $\text{Al}(\text{OH})_3$).
- ◻◻◻ Sorptionswerte aus Abb.7 ($\text{Al}(\text{OH})_3$ eine Stunde vorgealtert).und Abb.12.
- △△△ Sorptionswerte aus Abb.9 (mit Pufferlösung).

Wie man sieht, liegt die Sorption bei nachträglicher Cd-Zugabe im Mittel 10 - 12 % unter den durch Mitfällung erhaltenen Werten. Das ist wohl auf folgende Faktoren zurückzuführen :

1. Während in den Ansätzen, die die durchgezogene Mitfällungskurve ergaben, das Aluminiumhydroxid nicht älter als etwa eine Stunde wurde, befindet sich in allen als Punkte wiedergegebenen Sorptionsansätzen das Hydroxid 3 bis 4 Stunden nach seiner Fällung in einem merklich fortgeschrittenen Alterungszustand, in dem es, wie schon erwähnt, durch partielle Kristallisation weniger sorptionsfähig ist.
2. Nach drei Stunden nahm die Sorption des Cd^{2+} meist noch geringfügig zu, was aber nur etwa 0,5 % ausmachen kann.

Abbildung 13



3. Bei gemeinsamer Fällung, wie sie die durchgezogene Kurve wiedergibt, wird das Cadmium natürlich auch im $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Niederschlag eingeschlossen an Stellen, wo es durch Diffusion von außen niemals hingelangen kann.

Daß sich trotz dieser Faktoren die bei nachträglicher Cd-Zugabe erzielten Sorptionswerte so sehr den Mitfällungswerten nähern, zeugt aufs neue von der enormen Oberflächenausbildung des amorphen Aluminiumhydroxids.

Interessant ist noch die Tatsache, daß alle ohne Pufferlösung erhaltenen Sorptionswerte ebenso wie die entsprechenden Mitfällungswerte im pH-Bereich von 6,5 bis 7,4 auf einer Geraden liegen, der die empirische Gleichung $a_{\text{End}}[\%] = 47,3 \cdot \text{pH}_{\text{End}} - 290,7$

zukommt. Nur die in Gegenwart von Pufferlösung erhaltenen Sorptionswerte (Dreiecke in Abb.13) liegen etwas darüber, was auf den Anionen-Effekt der im Puffer enthaltenen Borat-Ionen zurückzuführen sein dürfte.

Nächstes Ziel dieser Betrachtung soll es sein, den Typ der bei den verschiedenen Arbeitstechniken erhaltenen Sorptions-Zeit-Kurven möglichst genau darzustellen; denn das ist Voraussetzung für eine Untersuchung, die auch geringe Unterschiede zwischen den Kurventypen erklären will. Dazu sollten aber für jeden Typ nicht zwei oder drei (wie in Abb.6), sondern wenigstens fünf bis zehn Meßreihen zur Verfügung stehen. Es wäre daher zu prüfen, ob man alle bei gleicher Arbeitstechnik, aber verschiedenem pH gewonnenen Sorptions-Zeit-Kurven dadurch zur Deckung bringen kann, daß man die Meßwerte jeder Kurve mit jeweils einer Konstante multipliziert. Für die Meßwerte am Ende der Sorptions-Zeit-Kurven ist das sicher zulässig; das beweist die Gerade in Abbildung 13. Deshalb wurde versuchsweise für die Kurven der Abbildung 6, und zwar jeweils aus den letzten Sorptionswerten einer Kurve

(ab 100. Minute), die relative Abweichung von entsprechenden Werten einer Bezugskurve berechnet.

Mit dem Mittelwert der so erhaltenen Quotienten

$$\left(\frac{a_{\text{Bezugskurve}}}{a_{\text{Kurve x}}} \right) t$$

wurden dann alle Meßwerte der jeweiligen Kurve multipliziert. Systematische Abweichungen am Anfang und in der Mitte einer jeden Meßreihe müßten durch dieses Verfahren klar hervortreten, während die Kurvenenden bewußt übereinander projiziert werden. Dasselbe gilt dann auch für den dadurch ermöglichten Vergleich der verschiedenen Kurventypen miteinander. - Als Bezugskurve wurde die mit pH_{Anf} 7,45 und pH_{End} 7,11 aus Abbildung 6 gewählt, da diese etwa in der Mitte des untersuchten pH-Bereiches und ihr a_{End} genau auf der Geraden der Abbildung 13 liegt.

Die so übereinander projizierten Sorptions-Zeit-Kurven der Abbildung 6 ergeben folgendes Bild :

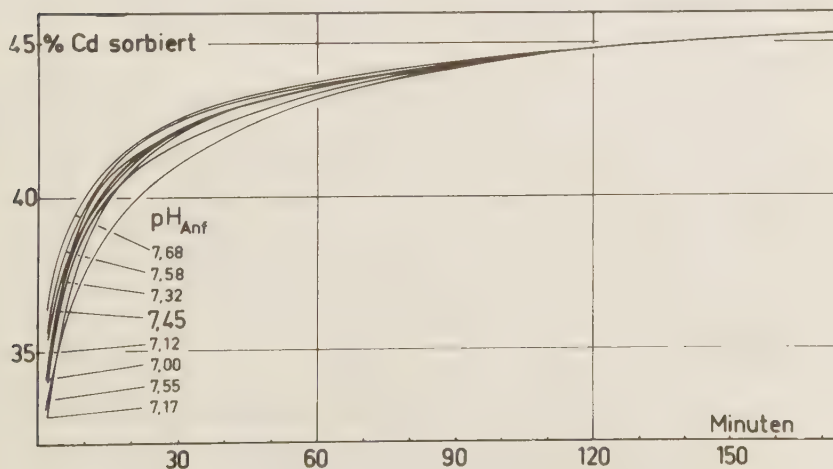


Abbildung 14

Die Sorptionswerte weichen anfangs bis zu 1,8 %,

nach 30 Minuten noch bis zu 0,8 % vom Mittelwert ab; in der letzten Stunde beträgt die Abweichung wie erwartet höchstens 0,1 %. In dem Verlauf der Kurven ist, wie die Abbildung 14 zeigt, eine gewisse Systematik erkennbar: Je höher das Anfangs-pH, desto höher liegen auch die ersten Sorptionswerte einer Kurve. Im weiteren Verlauf ist die Krümmung der Sorptions-Zeit-Kurven mit höheren pH-Werten dann stärker, was zu einem relativ früheren Erreichen des gemeinsamen Maximalwertes führt. (Nur die Einzelmessung mit $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,55$ fällt aus dieser Systematik heraus.) Somit erscheint es nicht ratsam, eine „Koinzidenz“ dieser Kurven über einen größeren pH-Bereich zum Prinzip zu erheben, etwa um dadurch Sorptions-Zeit-Kurven für jedes beliebige pH vorausberechnen zu können. Will man jedoch mit diesem Rechenverfahren nur zusätzliche Meßwerte zur Absicherung einer in der Mitte liegenden Kurve gewinnen, so ist das sicherlich nützlich und zulässig, da sich die geringen systematischen Abweichungen dabei gegenseitig herausheben.

Deshalb wurden nach diesem Rechenverfahren auch die Sorptions-Zeit-Kurven der Abbildungen 7 und 12 auf die gleiche Bezugskurve wie oben projiziert, schließlich auch die in Gegenwart von 1 ml Pufferlösung erhaltenen Kurven der Abbildung 9. Daraus wurden dann für alle drei Gruppen Mittelwertkurven berechnet, die typisch für den Sorptionsverlauf unter den jeweiligen Bedingungen sein und deshalb auch die typischen Unterschiede erkennen lassen sollten.

Abb. 15 (Seite 36): Mittelwertkurven für den Sorptionsverlauf

- a) frisch gefälltes Aluminiumhydroxid (Abb. 6)
- b) 1 Std. vorgealtertes $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Abb. 7 u. 12)
- c) mit 1 ml Pufferlösung (Abb. 9)

Man sieht, daß die Kurven sich nicht nur mit ihrer

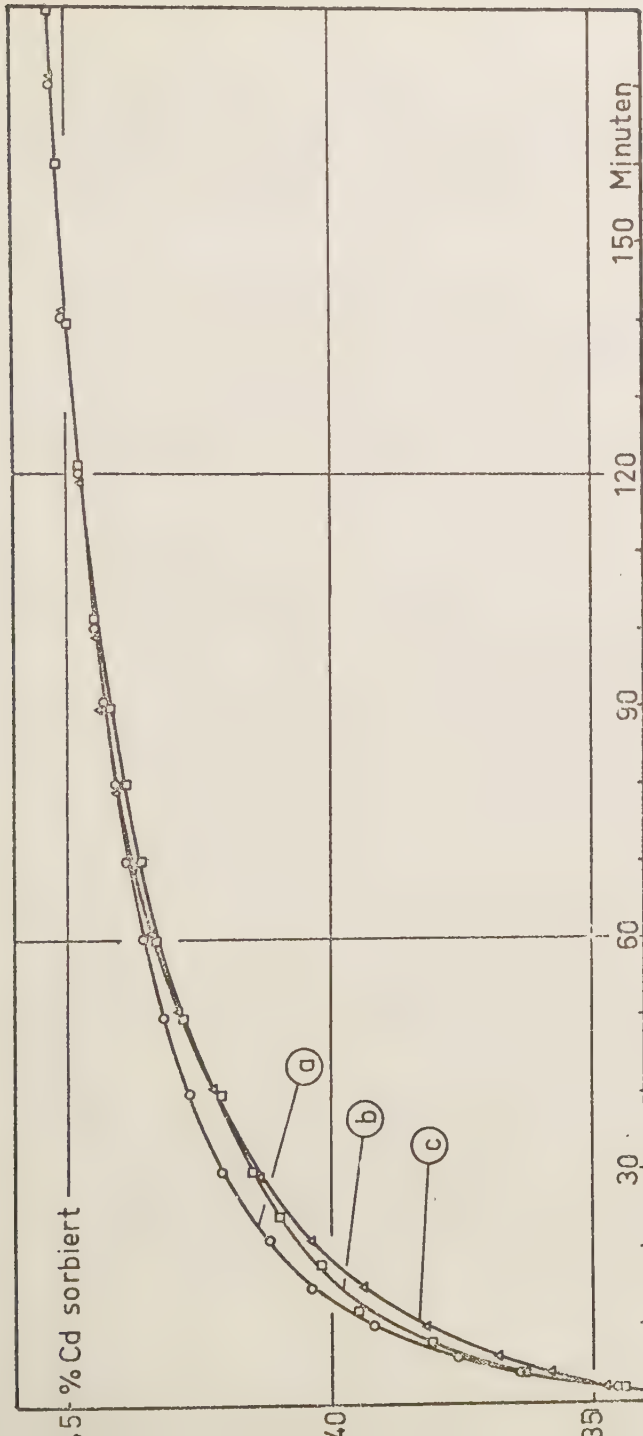


Abbildung 15

gesamten zweiten Hälfte, dem Rechenverfahren gehorchend, genau decken, sondern auch am Anfang mit ihrem 2-Minuten-Wert. Lediglich zwischen der 4. und 50. Minute zeigen sich Abweichungen der Größenordnung 0,5 bis 1 % absolut.

Diese Tatsache führt wiederum auf die Kernfrage der Arbeit zurück: Sind derartige Unterschiede Ausdruck verschiedener Sorptionsabläufe, oder lassen sie sich durch einen einzigen Mechanismus und individuelle Konstanten für jeden Kurventyp befriedigend beschreiben? Und: Was für Gleichungen kommen überhaupt infrage, die dem hier gefundenen Sorptionsverlauf Rechnung tragen könnten?

Mathematische Ausdrücke für einen solchen Kurvenverlauf lassen sich unschwer finden. Jeder gute Rechenautomat könnte schnell die Konstanten einer Gleichung der Form

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 + k_2 c + k_3 c^2 + k_4 c^3 + k_5 c^4 + \dots$$

aproximieren, doch würden dadurch noch keine Rückschlüsse auf die einzelnen chemischen Vorgänge möglich, da jede Konstante hierin eine Kombination mehrerer Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten sein könnte.

Natürlich kann auch eine empirische Gleichung dem Praktiker für bestimmte Zwecke gute Dienste leisten, so auch die, mit der FAVO und EYRING (L.11) den Sorptionsverlauf von Na-phenyldodecylsulfonat an Baumwolle beschreiben konnten:

$$-\frac{d(1-\theta)}{dt} = 2k' \cdot (1-\theta) \cdot \sinh b(1-\theta)$$

(θ ist hierin der Bedeckungsgrad der Faser, ausgedrückt durch den Quotienten

$$\theta = \frac{at}{a_{\max}} = \frac{\text{Zur Zeit } t \text{ sorbierte Menge}}{\text{Maximal sorbierbare Menge}} ;$$

k' und b sind Konstanten.)

Der Sinus hyperbolicus ($\sinh$) ist jedoch eine so

naturfremde Funktion, daß eine solche Gleichung höchstwahrscheinlich nicht zur Klärung des Reaktionsmechanismus beiträgt, auch wenn die dazu veröffentlichten Kurven den von mir gefundenen sehr ähnlich sind.

Dasselbe gilt für die Gleichung

$$\% \text{ Mn sorbiert} = \frac{k}{c_{\text{Fe(OH)}_3}} \cdot t^{-1/3},$$

die SVOBODA und MUDROVA (L.12) für die alterungsbedingte Desorption der Mn^{2+} -Ionen von dem als Träger verwendeten Fe(OH)_3 fanden, denn auch sie läßt keine Aussagen über den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus zu. Mit positivem Exponenten ist diese Gleichung auch auf die hier beschriebenen Sorptionsmessungen anwendbar.

Sinnvoller als diese empirischen Gleichungen sind zur Lösung der hier gestellten Probleme in jedem Fall solche Ansätze, die bestimmte Typen chemischer Reaktionen zur Grundlage haben. Woher ich die Gewißheit nehme, daß der entscheidende, geschwindigkeitsbestimmende Schritt hier keine physikalische Adsorption, sondern eine chemische Reaktion ist, sei hier noch einmal ausführlich dargelegt.

1.) Die Einstellung eines physikalischen Gleichgewichtes könnte niemals, wie hier gefunden, mehr als zwei Stunden dauern, denn die dafür allein ausschlaggebende Diffusion der Ionen zur Oberfläche kann nur einige Minuten beanspruchen. So konnte auch L.Imre (L.7) zeigen, daß Sorptionsvorgänge immer dann sehr langsam ins Gleichgewicht kommen, wenn die Verbindung des sorbierten Kations mit einem Anion des Feststoffs (z.B. Pb^{2+} an AgJ) schwerlöslich ist, was zu einer chemischen Reaktion derselben führen muß.

2.) Besonders die schon anfänglich erwähnte Konkurrenzsorption von Cd^{2+} - und Mn^{2+} -Ionen an Al(OH)_3 ,

bei der das Cadmium die Mangan-Sorption erheblich zurückdrängt, zeigt, daß bei der Sorption des Cd^{2+} mehr als nur Coulombsche Kräfte wirksam sein müssen (vgl.S.4). Der Unterschied der Sorptionsmechanismen von Cd^{2+} und Mn^{2+} ist inzwischen auch durch kinetische Messungen der Mangan-Sorption zum Ausdruck gekommen: Das Gleichgewicht stellt sich hier bereits nach 15 bis 20 Minuten ein.

Was den Sorptionsmechanismus der Mn^{2+} -Ionen betrifft, so kann man als gesichert ansehen, daß es sich hierbei um einen sog. „counterion exchange“ handelt, bei dem zur Kompensation der Ladung primär sorbierter OH^- -Ionen in zweiter Sphäre Kationen adsorbiert werden (L.4). Es ist stark anzunehmen, daß ein solcher Vorgang auch bei der Sorption des Cd^{2+} eine Rolle spielt, nur ist er offensichtlich nicht geschwindigkeitsbestimmend.

3.) Hinweise auf eine Chemisorption des Cd^{2+} gibt auch der mathematisch erfaßbare Zusammenhang der sorbierten Cd-Menge mit der OH^- -Konzentration der umgebenden Lösung (L.2): Die für bestimmte pH-Werte erhaltenen Isothermen, die durch Mitfällung variabler Cd^{2+} -Mengen an Aluminiumhydroxid bei konstantem pH erhalten werden können (L.1), gehorchen nämlich dem Ansatz von LANGMUIR

$$(c_0 - c) = \frac{A \cdot c}{B + c}.$$

Dabei zeigt sich, daß die Maximalsorption A pH-unabhängig und B der OH^- -Konzentration umgekehrt proportional ist. B kann also durch einen Ausdruck $B'/[\text{OH}^-]$ ersetzt werden:

$$(c_0 - c) = \frac{A \cdot c}{B'/[\text{OH}^-] + c} \quad (0.1)$$

Eine solche Gleichung läßt sich andererseits auch zwanglos aus der Annahme herleiten, daß nicht Cd^{2+} -Ionen, sondern basische Teilchen der Form $\text{Cd}(\text{OH})^+$ sorbiert werden, deren Existenz in Lösungen von

Cd^{2+} -Salzen gesichert ist (L.13). Dann lautet nämlich der LANGMUIR-Ansatz:

$$(c_0 - c) = \frac{A \cdot [\text{Cd}(\text{OH})^+]}{B'' + [\text{Cd}(\text{OH})^+]}, \text{ und bei}$$

Anwendung des MWG als $K = \frac{[\text{Cd}(\text{OH})^+]}{[\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]}$:

$$\begin{aligned} (c_0 - c) &= \frac{A \cdot K \cdot [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]}{B'' + K [\text{Cd}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]} \\ &= \frac{A \cdot [\text{Cd}^{2+}]}{B''/K [\text{OH}^-] + [\text{Cd}^{2+}]}, \end{aligned} \quad (0.2)$$

was der empirischen Gleichung (0.1) völlig entspricht.

Ganz anders sieht dagegen das Gleichungssystem aus, mit dem der „counterion exchange“ beschrieben wird. Die maximal erreichbare Sorption (Konstante A) ist dabei zum Beispiel abhängig von der OH^- -Konzentration, da das Ausmaß des counterion exchange von der Menge der spezifisch sorbierten OH^- -Ionen abhängt.

Es scheint demnach gesichert zu sein, daß die Sorption von Cd^{2+} an Aluminiumhydroxid eine chemische Reaktion darstellt, und daß an dieser Reaktion Cd^{2+} - und OH^- -Ionen im Molverhältnis 1:1 beteiligt sind. Die Klärung des Reaktionsmechanismus muß daher von folgenden Fragen ausgehen :

1. Welcher Ordnung ist die Reaktion in Bezug auf $[\text{Cd}^{2+}]$?
2. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit abhängig vom Bedeckungsgrad des Niederschlages ?
3. Bestimmt auch die OH^- -Ionen-Konzentration die Geschwindigkeit der Reaktion ? Und: Muß man in diesem Fall auch die pH-Änderungen während der Sorption berücksichtigen, oder ist nur die OH^- -Konzentration am Anfang oder im Gleichgewichtszustand von Bedeutung ? Dann könnte man nämlich die OH^- -Konzentration für jeweils eine Meßreihe als konstant betrachten, und müßte folglich eine pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Sorptions-Zeit-Kurven finden.

4. Ist der Sorptionsvorgang überhaupt mit einer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung zu beschreiben, oder kann man die Meßergebnisse nur mit dem Zusammenwirken zweier oder mehrerer Reaktionen erklären?

Zur Beantwortung dieser Fragen sollen folgende Modellvorstellungen auf ihre Anwendbarkeit auf die vorliegenden Meßergebnisse untersucht werden :

Eine Reaktion erster Ordnung, die der Gleichung

$$\frac{da}{dt} = k (a_{\infty} - a) \quad (1.0)$$

gehört, kommt dann zum Stillstand, wenn die Differenz zwischen der im Gleichgewicht sorbierten Menge a_{∞} und der zur Zeit t sorbierten Menge a den Wert Null erreicht hat.

Das gleiche gilt für den Fall, daß die Reaktion bezüglich $[Cd^{2+}]$ zweiter Ordnung ist:

$$\frac{da}{dt} = k (a_{\infty} - a)^2 \quad (2.0)$$

Die Reaktion kann aber auch dadurch vor ihrem 100%igen Ablauf zum Stillstand kommen, daß sich ein Gleichgewicht zwischen einer Hin- und einer Rückreaktion einstellt. In diesem Fall gilt

$$\frac{da}{dt} = - \frac{dc}{dt} = k_1 c - k_2 a = k_1 c - k_2 (c_0 - c) \quad (3.0)$$

$$= (k_1 + k_2) c - k_2 c_0, \quad (3.1)$$

wobei c_0 für die anfangs zugesetzte und c für die in der Lösung gemessene Cd-Menge steht.

Berücksichtigt man darin noch den Bedeckungsgrad θ des Niederschlages, so lautet der entsprechende Ansatz

$$- \frac{dc}{dt} = B_1 c (1 - \theta) - B_2 (c_0 - c). \quad (4.0)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten sind hier mit B_1 und B_2 gekennzeichnet.

Wenn man darin den Bedeckungsgrad als Funktion von c ausdrückt (vgl.S.47), so erkennt man, daß der Ansatz (4.0) einer Gleichung zweiten Grades

$$-\frac{dc}{dt} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2 \quad (4,1)$$

entspricht.

In allen Fällen, in denen sich eine gute Übereinstimmung des gefundenen und des berechneten Kurvenverlaufs zeigt, müßte geprüft werden, ob eine der auftretenden Geschwindigkeitskonstanten eine Abhängigkeit von der OH^- -Konzentration aufweist. Sollten allerdings auch die laufenden pH-Änderungen für den Sorptionsverlauf von Bedeutung sein, so wären Ansätze der Form

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c c_{\text{OH}} - k_2 (c_0 - c) \quad (5.0)$$

oder ähnliche in Betracht zu ziehen.

Auf die Möglichkeit eines mehrstufigen Reaktionsablaufs wird noch zurückzukommen sein. Zunächst zur Betrachtung der genannten einstufigen Modelle.

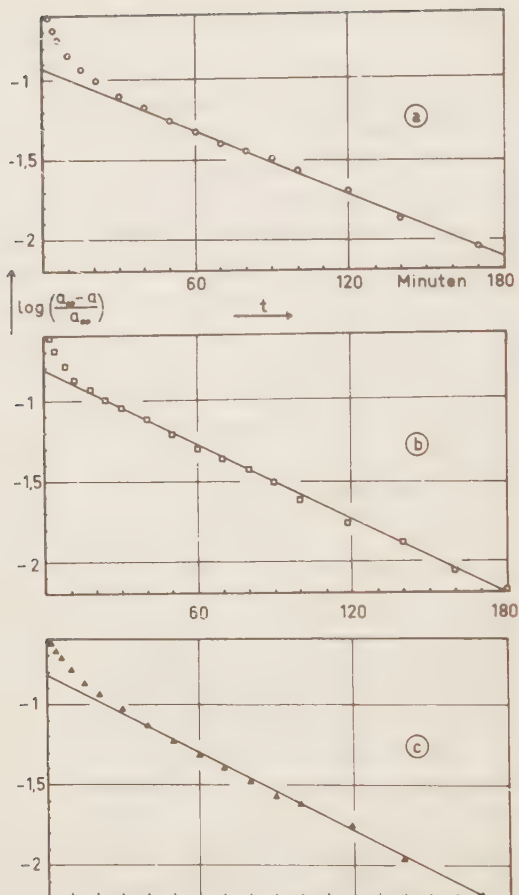
Für den Ansatz (1.0), der integriert die Form

$$\ln \left(\frac{a_\infty - a}{a_\infty} \right) = \ln \left(1 - \frac{a}{a_\infty} \right) = -k \cdot t \quad (1.1)$$

annimmt, läßt sich leicht prüfen, wie weit dieses Modell den gefundenen Kurvenverlauf wiedergeben kann. Man muß dabei allerdings bedenken, daß die von mir nach drei Stunden erreichten Sorptionswerte nicht mit a_∞ identisch sein können, da die Sorption auch danach noch geringfügig zunahm. Für a_∞ wurden daher Werte gewählt, die - je nach dem Anstieg der Sorption in der letzten halben Stunde - 0,2 bis 0,5 % über den 3-Stunden-Werten lagen. So zeigten alle drei in Abbildung 15 dargestellten Kurven beim Auftragen von $\log(1 - \frac{a}{a_\infty})$ gegen t einen linearen Verlauf ab etwa 30 Minuten; davor weichen die Meßpunkte eindeutig von der Geraden ab (Abb.16). Auch geht die Gerade nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems; ihr käme also die Gleichung

$$\log \left(1 - \frac{a}{a_\infty} \right) = k_1 - k_2 t \quad \text{zu.}$$

Abb. 16



Wenn ein so einfacher Reaktionsmechanismus zutreffen sollte, müßten ihm zumindest am Anfang noch andere Effekte überlagert sein. Denn wäre dieses Modell allein gültig, so müßte die Sorption nach zwei Minuten nicht, wie hier, 34%, sondern 39% betragen (Quadrate in Abbildung 19). Solche Abweichungen können keinesfalls auf Meßungenauigkeiten beruhen, zumal es sich

bei den 34% um einen Mittelwert aus 17 Einzelmessungen handelt.

Die Gleichung (2.0) geht durch Integration über in

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty}^2 \cdot k \cdot t} \quad (2.1)$$

Trägt man demgemäß die reziproken Werte der Sorption gegen $\frac{1}{t}$ auf, so erhält man Punkte (Abb.17), die bestenfalls von der 40. Minute ($\frac{1}{t} = 0,025$) ab eine

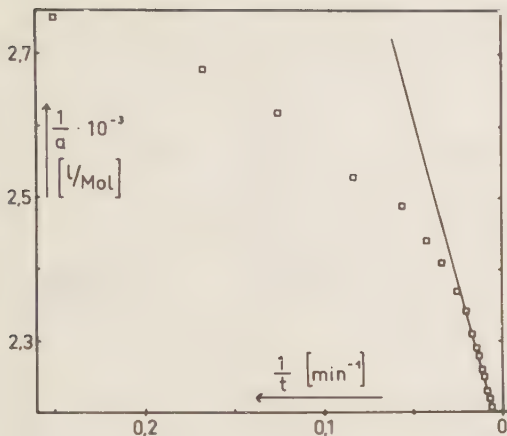


Abb. 17

Gerade ergeben. Entsprechend kommt man auch hier bei der Übertragung dieser Geraden in das a-t-Koordinatensystem zu deutlichen Abweichungen von der gemessenen

Sorptionskurve im Anfangsbereich (Dreiecke in Abb.19).

Daß eine Gleichung erster Ordnung der Form (3.0), welche Hin- und Rückreaktion berücksichtigt, für bestimmte Oberflächenreaktionen durchaus Bedeutung hat, konnte A.F.H. WARD (L.14) am Beispiel der Sorption von Laurinsäure an der Phasengrenze Hexan/Wasser zeigen. Dieser Vorgang verläuft nach einem Zeitgesetz

$$\frac{da}{dt} = k_1 c \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) - k_2 a \exp\left(-\frac{A}{kT}\right).$$

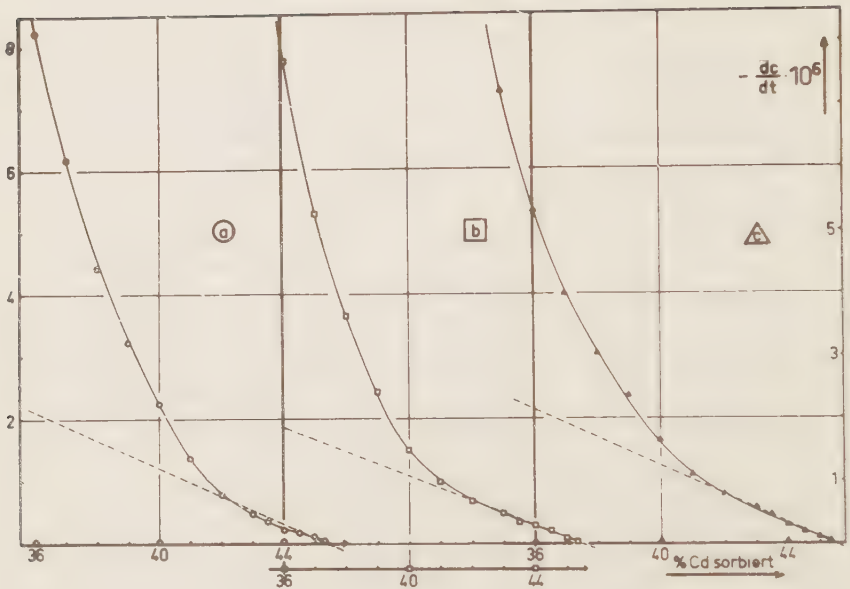
(vereinfacht)

Der Exponent, in dem A die zur Anlagerung an die Phasengrenze zu leistende Arbeit darstellt, ist bei isothermen Messungen konstant und kann daher bei der Betrachtung meiner Meßergebnisse in die Konstanten k_1 bzw. k_2 einbezogen werden. Die Gültigkeit dieses Modells läßt sich dann prüfen, indem man den Anstieg der Sorptionskurve ($-\frac{dc}{dt}$) gegen die Konzentration c aufträgt; denn gemäß (3.1)

$$-\frac{dc}{dt} = (k_1 + k_2) c - k_2 c_0$$

müßten dann sämtliche Meßpunkte, wie bei WARD, auf einer Geraden liegen. Leider ist dies, wie die Abbildungen 18 a-c zeigen, bei meinen Meßwerten nicht der

Abbildung 18



Fall. Nur bei den in Abbildung 18 b und c dargestellten Kurventypen läßt sich die erste Ableitung ab etwa 42% Sorption ($c=58 \cdot 10^{-5}$, $t \approx 35$ Min.) durch eine Gerade darstellen, ansonsten zeigt sie eher die Form einer Parabel. Aus dem linearen Teil der Kurven b und c kann man zwar die Konstanten k_1 und k_2 der Gleichung (3.1) berechnen und daraus wiederum die zugehörige Sorptions-Zeit-Kurve; denn Gleichung (3.1) geht durch Integration in den Grenzen $t = 0 \dots t$ und $c = c_0 \dots c$ über in

$$t = \frac{1}{k_1 + k_2} \cdot \ln \frac{k_1 c_0}{(k_1 + k_2)c - k_2 c_0} \quad (3.2)$$

Mit den aus der gestrichelten Geraden in Abbildung 18b gewonnenen Konstanten

$$\begin{aligned} k_1 &= 9,2 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \\ \text{und } k_2 &= 10,5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \\ \text{sowie } c_0 &= 10^{-3} \text{ Mol/l} \end{aligned}$$

berechnet man jedoch Sorptionswerte (Kreise in Abb.19),

die der gefundenen Kurve nicht im entferntesten gerecht werden.

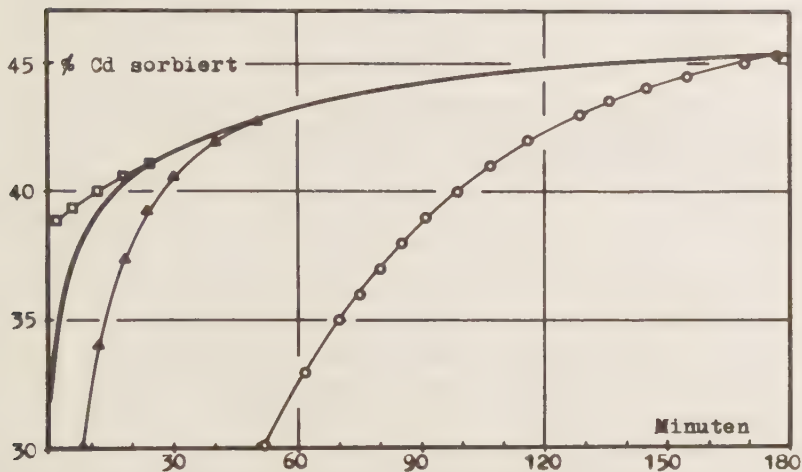


Abb. 19 : Vergleich berechneter und gefundener Sorptions-Zeit-Kurven. Die dick gezeichnete Kurve entspricht Abb. 15 b. Dieselbe Kurve, linearisiert und berechnet nach Gleichung (1.1) □□□, (2.1) △△△ und (3.2) ○○○○.

Ein Mechanismus, der zusätzlich eine Reaktion 2. Ordnung berücksichtigt, z.B.

$$-\frac{dc}{dt} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2, \quad (4.1)$$

läßt daher bessere Ergebnisse erwarten. Zu einer solchen Gleichung gelangt man nämlich, wenn man von dem kinetischen Ansatz ausgeht, welcher der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme zugrunde liegt:

$$\text{Adsorption } \left(-\frac{dc}{dt}\right)_a = B_1 c (1 - \theta)$$

$$\text{Desorption } \left(\frac{dc}{dt}\right)_d = B_2 a = B_2 (c_0 - c)$$

$$\text{Gesamt } -\frac{dc}{dt} = B_1 c (1 - \theta) - B_2 (c_0 - c) \quad (4.0)$$

Daß die LANGMUIRSche Adsorptionsisotherme zur Be-

schreibung von Gleichgewichtszuständen im System $\text{Cd}^{2+}/\text{Al}(\text{OH})_3$ grundsätzlich geeignet ist, wurde ja schon dargelegt (vgl. S. 39-40). Daß der obige Ansatz darüber hinaus auch den zeitlichen Ablauf mancher Sorptionsvorgänge richtig wiedergeben kann, bewies OSIPOW (L. 15) durch seine Untersuchungen an Öl/Wasser-Grenzflächen. Die von ihm gemessene Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Sorption gehorcht der Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = B_1 c (1 - \theta) - B_2' a \cdot \exp\left(\frac{z \cdot e \cdot \psi_0 - W}{k T}\right),$$

die im isothermen Fall völlig mit (4.0) übereinstimmt.

Zur Diskussion dieser Gleichung (4.0) ist es notwendig, den Bedeckungsgrad θ als Quotient aus sorbierter Menge a und maximal sorbierbarer Menge $a_{\max}$ auszu-

drücken:
$$\theta = \frac{a}{a_{\max}} \quad 1 - \theta = \frac{a_{\max} - a}{a_{\max}}$$

$$-\frac{dc}{dt} = B_1 c \left(\frac{a_{\max} - a}{a_{\max}} \right) - B_2 (c_0 - c).$$

Da $a_{\max}$ definitionsgemäß für alle Konzentrationen und pH-Werte konstant ist, kann man den Nenner der ersten Klammer in B_1 einbeziehen, und erhält beim Ersatz von a durch $c_0 - c$:

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= B_1' c (a_{\max} - c_0 + c) - B_2 (c_0 - c) \\ &= B_1' a_{\max} c - B_1' (c_0 - c) c - B_2 (c_0 - c). \end{aligned}$$

Auch c_0 war bei allen hier zu betrachtenden Messungen konstant. Man kann also vereinfachen:

$$\begin{aligned} -\frac{dc}{dt} &= B_1' a_{\max} c - B_1' c_0 c + B_1' c^2 - B_2 c_0 + B_2 c \\ &= -B_2 c_0 + (B_1' a_{\max} - B_1' c_0 + B_2) c + B_1' c^2 \\ &= b_1 + b_2 c + b_3 c^2. \end{aligned} \quad (4.1)$$

Die maximal sorbierbare Menge $a_{\max}$ berechnet sich daraus zu

$$a_{\max} = c_0 + \frac{b_2 - B_2}{B_1'} = c_0 + \frac{b_2 + \frac{b_1}{c_0}}{b_3} \quad (4.2)$$

Zur Prüfung der Gleichung (4.1), die, wie man sieht, das Modell (4.0) zum Inhalt hat, braucht man lediglich die in Abbildung 18 dargestellten ersten Ableitungen noch einmal nach c abzuleiten, denn gemäß

$$-\frac{d^2c}{dt\,dc} = b_2 + 2\,b_3\,c$$

müßte dann die Auftragung der zweiten Ableitung gegen c einen linearen Verlauf zeigen. Die Konstante b_1 läßt sich mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung $-\frac{dc}{dt} = 0$ für Gleichung (4.1) berechnen :

$$b_1 = -b_2\,c_\infty - b_3\,c_\infty^2 . \quad (4.3)$$

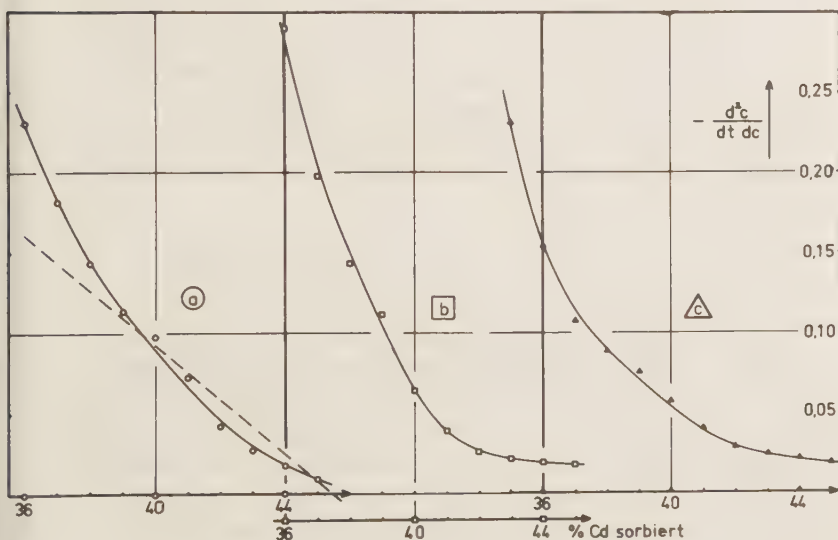


Abbildung 20

Die Werte der zweiten Ableitung, die in Abbildung 20 dargestellt sind, animieren allerdings nicht sehr stark dazu, eine Gerade durch sie hindurchzulegen. Am ehesten zeigen noch die Werte der Abbildung 20 a einen linearen Verlauf, allerdings auch erst oberhalb von 38% Sorption ($c = 62 \cdot 10^{-5}$ Mol/l; $t \approx 7$ Min.). Aus

dem Anstieg dieser Geraden berechnet sich b_3 zu $850 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$; die Gleichgewichtssorption müßte gemäß dem Schnittpunkt mit der c-Achse bei 45,5 % ($c_\infty = 54,5 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$) liegen. Der Wert von b_2 , den die Gerade bei $c=0$ bzw. $a = 100 \%$ einnimmt, beträgt hier $-0,926 \text{ min}^{-1}$. b_1 ergibt sich aus Gleichung (4.3) zu $25,2 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \cdot \text{min}$.

Mit diesen Konstanten ist es möglich, die erste Ableitung der Sorptions-Zeit-Kurve gemäß Gleichung (4.1) zu rekonstruieren und mit der gefundenen ersten Ableitung zu vergleichen. Da sich bei dieser Rechnung aber die Reaktionsgeschwindigkeit als Differenz fast gleich großer Zahlen ergibt, ist man gezwungen, die einzelnen Glieder der Gleichung (4.1) mit fünfstelliger Genauigkeit zu berechnen, wenn die Werte im Bereich der Maximalsorption noch wenigstens ein- bis zweistellige Genauigkeit aufweisen sollen. So ergibt sich z.B. die Reaktionsgeschwindigkeit bei $c = 56 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$ (44% sorbiert) aus

$$\begin{aligned} - \frac{dc}{dt} &= 25,200 \cdot 10^{-5} - 51,837 \cdot 10^{-5} + 26,656 \cdot 10^{-5} \\ &= + 0,019 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \cdot \text{min} . \end{aligned}$$

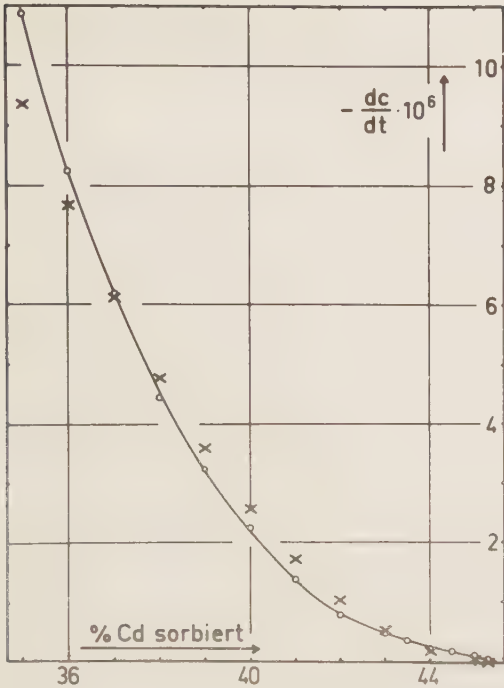
Dieser scheinbare mathematische Widersinn, aus einer recht unsicheren Geraden Konstanten mit fünfstelliger Genauigkeit zu berechnen, wird dadurch wieder aufgehoben, daß die Konstanten einer etwas anders gewählten Geraden nicht wesentlich andere Ergebnisse erbringen; wichtig ist nur, daß die drei Konstanten relativ zueinander auf fünf Stellen genau stimmen. Das ergibt mit $b_3 = 850,00 \text{ l/Mol} \cdot \text{min}$ und $c_\infty = 54,500 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l}$:

$$b_2 = - 0,92650 \text{ min}^{-1}$$

$$b_1 = 25,247 \cdot 10^{-5} \text{ Mol/l} \cdot \text{min} .$$

Die mit diesen Konstanten errechneten Werte sind als Kreuze in Abbildung 21 eingetragen, und zeigen unerwartet gute Übereinstimmung mit der durchgezogenen,

Abb. 21



durch graphisches Differenzieren der Sorptions-Zeit-Kurve erhaltenen ersten Ableitung.

Es erscheint also interessant zu berechnen, wie die Sorptions-Zeit-Kurve aussieht, die bei Gültigkeit dieses kinetischen Ansatzes und dieser Konstanten gefunden werden müßte. Dazu kommt man jedoch nicht um-

hin, die Gleichung (4.1) zu integrieren, um eine Funktion $c = f(t)$ zu erhalten. Im Handbuch der Mathematik (L.16) findet man für das Integral $\int \frac{dc}{b_1 + b_2 c + b_3 c^2}$ drei

verschiedene Lösungen, je nachdem, ob die Differenz $b_2^2 - 4 b_1 b_3$ kleiner, größer oder gleich Null ist.

Im vorliegenden Fall ist

$$b_2^2 - 4 b_1 b_3 = 0,8584 \text{ min}^{-2} - 0,8584 \text{ min}^{-2} = 0 ;$$

die Lösung des Integrals lautet dann :

$$\int \frac{dc}{b_1 + b_2 c + b_3 c^2} = - \frac{2}{2 b_3 c + b_2} + \text{konst.} = - ; \text{ mit}$$

$$- t = - \frac{2}{2 b_3 c + b_2} \bigg|_{c_0}^c$$

$$t = \frac{2}{2 b_3 c + b_2} - \frac{2}{2 b_3 c_0 + b_2}$$

(4.4)

Die nach dieser Gleichung (4.4) berechneten Sorptionswerte sind zum Vergleich mit der zugehörigen Meßkurve in Abbildung 22 als Kreuze dargestellt.

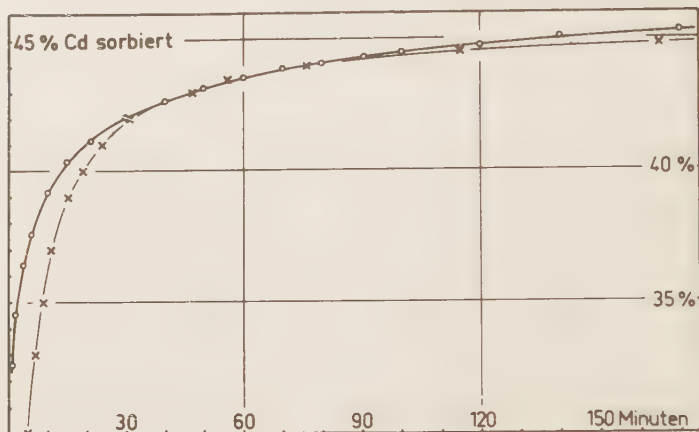


Abbildung 22

Wenn die Abweichungen auch nicht groß sind (ab 20. Minute immer unter 1 % absolut), so erkennt man doch, daß der berechnete Kurvenverlauf dem gefundenen nicht voll gerecht wird. Es wäre daher zu prüfen, ob der zur LANGMUIR-Isotherme führende kinetische Ansatz (4.0) durch die berechneten Geschwindigkeitskonstanten überhaupt sinngemäß realisiert ist, oder ob ein prinzipiell anderer Reaktionsablauf vorliegt. Das müßte erkennbar werden, wenn man die Konstanten B_1 und B_2 der Gleichung (4.0) berechnet und ihre pH-Abhängigkeit untersucht. Außerdem müßte die nach (4.2) berechnete, vom Aluminiumhydroxid-Gel maximal sorbierbare Menge $a_{\max}$ einen physikalisch sinnvollen Wert ergeben, der vor allem unabhängig vom pH zu sein hätte.

Wie ein Koeffizientenvergleich lehrt, ist

$$B_1 = b_3 \quad \text{und} \quad B_2 = - \frac{b_1}{c_0}$$

Das bedeutet für die bisher diskutierte Sorptions-Zeit-Kurve aus Abbildung 15a :

$$B_1' = 850 \text{ l/Mol} \cdot \text{min} \quad B_2 = -0,252 \text{ min}^{-1}$$

$$a_{\max} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$$

Die entsprechenden Konstanten der bei verschiedenem pH aufgenommenen Kurven der Abbildung 6 wurden nach dem gleichen Verfahren ermittelt. Die Ergebnisse waren im Prinzip bei allen dem der oben diskutierten Mittelwertkurve ähnlich: Befriedigende Übereinstimmung der ersten Ableitung, aber zu starke Krümmung in der Mitte der berechneten Sorptions-Zeit-Kurve. Als Konstanten ermittelte ich:

Tabelle 7

pH _{Anf}	b ₂ [min ⁻¹]	B ₁ ' [l/Mol·min]	B ₂ [min ⁻¹]	a _{max} · 10 ⁴ [Mol/l]
7,00	- 2,25	1570	- 0,81	0,8
7,17	- 1,33	1050	- 0,42	1,3
7,32	- 0,66	580	- 0,19	1,9
7,45	- 1,33	1200	- 0,37	2,0
7,58	- 0,82	810	- 0,21	2,5
7,68	- 0,40	500	- 0,08	3,6

Hierin geben gleich mehrere Faktoren zu erkennen, daß das Modell (4.0), welches zwar mathematisch eine brauchbare Näherung für meine Sorptions-Zeit-Kurven darstellt, zu keiner sinnvollen Deutung des Sorptionsverlaufs führt:

1. B₁', die Geschwindigkeitskonstante der Hin-Reaktion, nimmt mit steigendem pH ab. Das ist aber sehr unwahrscheinlich, da die sorbierte Menge mit dem pH zunimmt.
2. Völlig unerklärlich sind die negativen Werte von B₂, der Geschwindigkeitskonstanten für die Rück-Reaktion.
3. Wenn es schon mit den Bedingungen des LANGMUIR-Ansatzes unvereinbar ist, daß die maximal sorbierbare Menge a_{max} vom pH abhängig ist, so widerspricht ihre

Absolutgröße erst recht allen bisherigen Erfahrungen. Frühere Messungen (L.i) haben nämlich ergeben, daß unabhängig vom pH erst bei einem Molverhältnis $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu Cd^{2+} von etwa 5 zu 1 eine Sättigung der Oberfläche des Aluminiumhydroxids eintritt. Das würde bedeuten, daß hier, in 0,05-molaren Aluminiumhydroxid-Suspensionen, a_{max} etwa 0,01 Mol/l betragen müßte. Der Widersinn wird komplett, wenn man erkennt, daß in allen Fällen die praktisch erreichte Sorption den theoretischen Grenzwert a_{max} , der hier errechnet wurde, um rund 100 % übertrifft.

Noch eines stellt die Anwendbarkeit des kinetischen Modells (4.0) in Frage: Wenn der Wert von a_{max} entsprechend den verlässlichen Messungen bei rund 0,01 Mol/l liegt, so ändert sich die Größe des Ausdrucks $(1 - \theta)$ während der gesamten Meßzeit bei einer Zunahme der Sorption von etwa $15 \cdot 10^{-5}$ Mol/l um höchstens 1,5 %; man könnte $(1 - \theta)$ also in erster Näherung als konstant betrachten, wodurch das Modell (4.0) mit (3.0) identisch würde.

Wenn sich auch der Gleichgewichtszustand stets gut mit Hilfe der LANGMUIRSchen Adsorptionsisotherme beschreiben läßt, so zeigt doch die Nichtanwendbarkeit der zugehörigen Sorptionskinetik bei der Deutung meiner Sorptions-Zeit-Kurven, daß die Cd^{2+} -Ionen höchstwahrscheinlich nicht in einem einzigen Schritt sorbiert werden.

Vor der Behandlung mehrstufiger Sorptionsmechanismen bleibt höchstens noch zu prüfen, ob das oben behandelte Modell (3.0) eventuell durch Kombination mit einem vorgelagerten Gleichgewicht, z.B. der Bildung basischer Cd-Species, dem erwiesenen Zusammenhang zwischen sorbierter Cd-Menge und OH^- -Konzentration der umgebenden Lösung besser Rechnung tragen könnte. Eine entsprechend interpretierbare Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c c_{\text{OH}} - k_2 (c_0 - c) \quad (5.0)$$

berücksichtigt demnach auch die laufenden pH-Änderungen während der Sorption. Allerdings muß an dieser Stelle noch einmal daran erinnert werden, daß Messungen solcher laufenden pH-Änderungen infolge von Einstelleffekten der verwendeten Glaselektroden recht problematisch sind (vgl. S. 27-29). Den wahrscheinlich richtigsten pH-Verlauf zeigte bei meinen Messungen eine Glaselektrode vom Typ HTA 51, weshalb hier nur die unter Verwendung dieser Elektrode aufgenommenen Sorptions-Zeit-Kurven (Abb. 9 u. 12) bzw. deren in Abbildung 15 b und c dargestellte Mittelwertkurven betrachtet werden sollen.

Die Berechnung der in Gleichung (5.0) enthaltenen Konstanten erfolgte mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate:

$$\sum \left(-\frac{dc}{dt} - k_1 c c_{OH} + k_2 (c_o - c) \right)^2 = \text{Minimum}$$

Setzt man die partiellen Ableitungen dieses Ausdruckes nach k_1 und nach k_2 gleich Null (Bedingung für das Minimum), so erhält man zwei Bestimmungsgleichungen für die beiden gesuchten Konstanten.

$$\sum \frac{dc}{dt} c c_{OH} + k_1 \sum c^2 c_{OH}^2 - k_2 \sum (c_o - c) c c_{OH} = 0$$

$$\sum -\frac{dc}{dt} (c_o - c) - k_1 \sum (c_o - c) c c_{OH} + k_2 \sum (c_o - c)^2 = 0$$

Daraus ergeben sich die Konstanten zu

$$k_1 = \frac{\sum (c_o - c) c c_{OH} \cdot \sum -\frac{dc}{dt} (c_o - c) - \sum -\frac{dc}{dt} c c_{OH} \cdot \sum (c_o - c)^2}{\left(\sum (c_o - c) c c_{OH} \right)^2 - \sum c^2 c_{OH}^2 \cdot \sum (c_o - c)^2} \quad (5.1)$$

$$k_2 = \frac{\sum c^2 c_{OH}^2 \cdot \sum -\frac{dc}{dt} (c_o - c) - \sum -\frac{dc}{dt} c c_{OH} \cdot \sum (c_o - c) c c_{OH}}{\left(\sum (c_o - c) c c_{OH} \right)^2 - \sum c^2 c_{OH}^2 \cdot \sum (c_o - c)^2} \quad (5.2)$$

Es erwies sich bei der Durchführung der Rechnung als sinnvoll, die Meßwerte der ersten Minute nicht zu berücksichtigen, da hier die Reaktionsgeschwindigkeit um

mehr als zwei Zehnerpotenzen größer ist als am Ende und deshalb die Größe einer Summe wie $\sum -\frac{dc}{dt} \cdot c \cdot c_{OH}$ unangemessen stark beeinflusst.

Für das Mittel der Messungen mit vorgealtertem Aluminiumhydroxid aus Abbildung 15 b kommt man so zu den Konstanten

$$k_1 = 2,23 \cdot 10^5 \text{ l/Mol} \cdot \text{min} \quad \text{und} \quad k_2 = 1,72 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Aus diesen wurden über Gleichung (5.0) die in Abbildung 23b als Kreuze eingezeichneten Werte berechnet, die, wie man zugeben muß, die gefundene erste Ableitung (durchgezogene Kurve in Abb.23b) gar nicht gut wiedergeben.

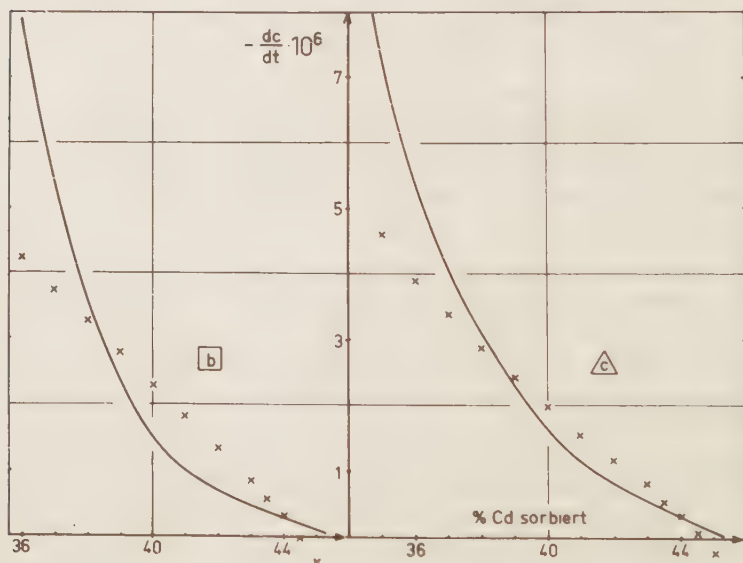


Abbildung 23

Zwar ist es möglich, mit kleineren Konstanten, die alle Meßwerte unter 40 % unberücksichtigt lassen, eine bessere Annäherung an den zwischen 40 und 45 % Sorption liegenden Hauptteil der Kurve zu erzielen. Die Grund-

form der berechneten Kurve bleibt jedoch erhalten, auch das Abbiegen nach unten ab 43 %, da in die Rechnung der alterungsbedingte pH-Rückgang während der letzten Stunde mit eingeht. Dieser pH-Rückgang und damit auch die Abweichung der berechneten Kurve von den Meßwerten wird, wie Abbildung 23c zeigt, durch Zusatz von Pufferlösung verringert, aber nicht beseitigt.

Es bleibt also die Frage offen, ob diese Abweichungen nur Folge fehlerhafter pH-Messungen sind, oder ob das Modell (5.0) auf die vorliegende Reaktion überhaupt nicht anwendbar ist. Interessant ist es daher, zu berechnen, wie das pH während der Sorption verlaufen müßte, wenn der Reaktionsgeschwindigkeits-Ansatz (5.0) zutreffen soll. Man muß dazu nur Gleichung (5.0) nach c_{OH} auflösen und unter Verwendung der berechneten Konstanten k_1 und k_2 die Meßwerte für c und $-\frac{dc}{dt}$ einsetzen.

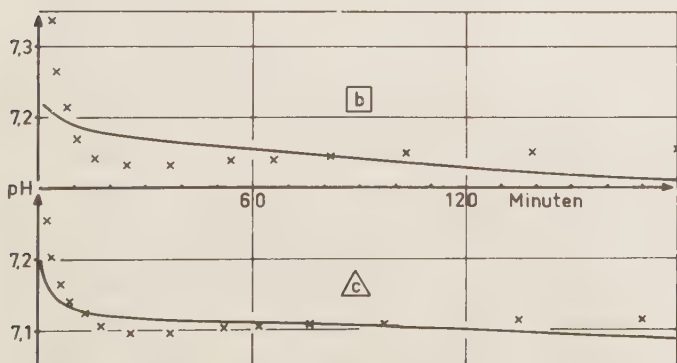


Abbildung 24

Dieser Soll-pH-Verlauf ist in Abbildung 24b aufgetragen (Kreuze) und läßt erkennen, daß er sich - außer in den ersten Minuten - nicht weiter als um 0,05 pH-Einheiten von den gemessenen pH-Werten entfernt. Noch geringer sind die entsprechenden Abweichungen bei den mit Puf-

ferlösung aufgenommenen Sorptions-Zeit-Kurven (Abb.24c). Zu Denken gibt aber, daß demnach das pH während der zweiten und dritten Stunde ansteigen sollte, was allen Beobachtungen widerspricht. Der hier in jedem Falle gefundene pH-Rückgang tritt ja als Folge des Alterungsprozesses auch bei reinen $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspensionen ein. Das aber könnte andererseits auch eine Erklärung für die schlechte Anwendbarkeit dieses kinetischen Modells sein; denn alle während der Sorption gemessenen pH-Änderungen beruhen ja auf zwei verschiedenartigen Effekten: der Alterung des amorphen Aluminiumhydroxids und dem Einbau von Cd-Ionen in seine Oberfläche. Außerdem kommt durch die Hydrolyse des CdCl_2 am Anfang noch ein weiterer pH-Effekt dazu. Aus all diesen Gründen kann die Berücksichtigung des pH-Ganges während der Sorption nur zu unsicheren Ergebnissen führen.

Man ist also gezwungen festzustellen, daß keine von diesen Reaktionen erster und zweiter Ordnung den gesamten Verlauf der gefundenen Sorptions-Zeit-Kurven richtig wiedergeben kann. Lediglich Teile des Sorptionsverlaufs, etwa von der 10., 20. oder 40. Minute bis zum Ende, können mit befriedigender Genauigkeit berechnet werden. Das aber gibt Anlaß zu der Annahme, daß man es nicht mit einem, sondern mindestens zwei Reaktionsschritten zu tun hat, von denen der erste nach 10, 20 oder 40 Minuten einen stationären Zustand erreicht und die Reaktionsgeschwindigkeit nicht mehr beeinflusst. Wenn man nun ein solches zweistufiges Sorptionsmodell diskutiert, so erscheint es sinnvoll, darin auch ein vorge-lagertes Gleichgewicht wie z.B. den „counterion exchange“ rechnerisch zu berücksichtigen, der ja, wie schon auf Seite 39 erläutert wurde, beim Mangan der einzige und damit auch geschwindigkeitsbestimmende Sorptionsschritt ist und daher auch beim Cadmium eine gewisse Bedeutung haben dürfte. Ein Ansatz, der den

gesamten Sorptionsvorgang beschreiben will, sollte also zwei aufeinanderfolgende Reaktionen erster Ordnung und ein vorgelagertes, rein physikalisches Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösung und Physisorptionsschicht beinhalten.

Ein derartiges Sorptionsmodell wurde erstmals von LUDWIG IMRE (L.17) durchgerechnet und auf die Zeitabhängigkeit der Sorption radioaktiver Blei- und Actinium-Ionen an Bariumsulfat angewandt. Die drei Teilschritte lauten darin:

$$c_1 = \alpha \cdot c \quad (6.1)$$

für die Verteilung der Cd-Ionen zwischen Lösung (Konzentration c) und Physisorptionsschicht (Konzentration c_1 , Verteilungsfaktor α). Die Geschwindigkeitsgesetze der beiden folgenden Reaktionen werden formuliert

$$\frac{dc_2}{dt} = k_1 c_1 - (k_{-1} + k_2) c_2 \quad \text{und} \quad (6.2)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = k_2 c_2 - k_{-2} c_3 \quad (6.3)$$

IMRE deutet diese Reaktionen als Annäherung (6.2) der physisorbierten Ionen an das Gitter des Sorbenden bis auf eine „kritische“ Entfernung (Konzentration dieser Ionen = c_2), aus der sie dann im letzten Reaktionsschritt (6.3) an die Kristalloberfläche chemisch gebunden werden (Konzentration der chemisch gebundenen Ionen = c_3). k_1 und k_2 sind dann die Geschwindigkeitskonstanten für die Annäherung und die Bindung, k_{-1} und k_{-2} stehen entsprechend für die umgekehrten Vorgänge.

Aus diesem Ansatz gewinnt IMRE zwei Differentialgleichungen, die durch Integration übergehen in

$$c_2 = K_1 e^{-a_1 t} + K_2 e^{-a_2 t} + K_3 \quad \text{und}$$

$$c_3 = K'_1 e^{-a_1 t} + K'_2 e^{-a_2 t} + K'_3.$$

Darin sind a_1 und a_2 konstante Größen, die aus den

obigen Konstanten α , k_1 , k_2 usw. hervorgehen:

$$a_1 = \frac{1}{2} \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} - \sqrt{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} k_1 + k_{-1} + k_2 - k_{-2} \right)^2 - \frac{4\alpha}{1+\alpha} k_1 k_2} \right] \quad (6.4)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha} k_1 + k_{-1} + k_2 - k_{-2} \right)^2 - \frac{4\alpha}{1+\alpha} k_1 k_2} \right] \quad (6.5)$$

Ebenso sind auch K_1 , K_1' usw. aus α , k_1 , k_2 usw. und aus Integrationskonstanten zusammengesetzte Größen.

Berücksichtigt man weiter, daß

$$c_0 = c + c_1 + c_2 + c_3 = (1 + \alpha)c + c_2 + c_3 ,$$

so kommt man zu der Gesamt-Gleichung

$$c = A_1 e^{-a_1 t} + A_2 e^{-a_2 t} + A_3$$

mit neuen Konstanten A_1 , A_2 und A_3 . Da für $t \rightarrow \infty$ die Konzentration c gegen A_3 geht, kann man auch schreiben

$$c - c_\infty = A_1 e^{-a_1 t} + A_2 e^{-a_2 t} . \quad (6.6)$$

Ferner weist IMRE darauf hin, daß, sobald die Teilreaktion (6.2) einen stationären Zustand erreicht hat, das zweite Glied der Gleichung (6.6) entfällt, so daß man mit der vereinfachten Beziehung

$$c - c_\infty = A_1 e^{-a_1 t} \quad (6.7)$$

rechnen kann. Die Anwendbarkeit dieses Modell auf die Meßergebnisse kann daher in der Weise geprüft werden, daß man den $\log(c - c_\infty)$ gegen die Zeit aufträgt. Man müßte dann von dem Zeitpunkt ab, wo Gleichung (6.7) gilt, eine Gerade erhalten, aus der die Konstanten A_1 und a_1 hervorgehen, denn

$$\begin{aligned} \ln(c - c_\infty) &= \ln A_1 - a_1 t , \\ \log(c - c_\infty) &= \log A_1 - 0,4343 a_1 t . \end{aligned}$$

Das entspricht übrigens genau der Auftragung zur Über-

prüfung des Modells (1.0), bei dem auf Seite 43 festgestellt wurde, daß die Meßwerte ab 30 Minuten wirklich eine Gerade bilden. Dieselbe Linearität wird

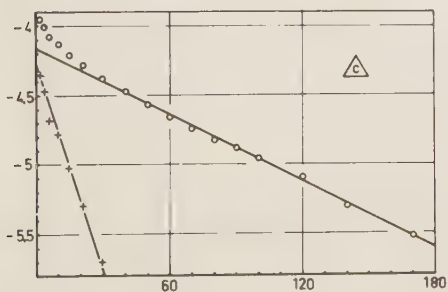
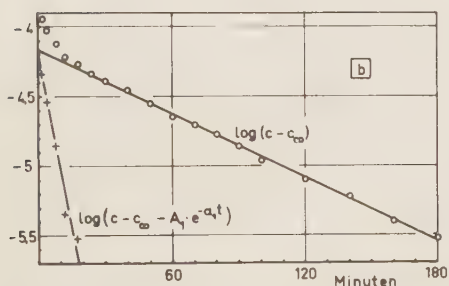


Abbildung 25

infolgedessen auch hier gefunden, wie man aus den Abbildungen 25 a-c erkennen kann, in denen die Werte der Sorptions-Zeit-Kurven der Abbildungen 15 a-c halblogarithmisch dargestellt sind. Mit den daraus gewonnenen Konstanten a_1 und A_1 läßt sich nun auch die Gültigkeit der Gesamt-Gleichung (6.6) überprüfen, denn

$$c - c_\infty - A_1 e^{-a_1 t} = A_2 e^{-a_2 t};$$

d.h. bei logarithmischer Auftragung müßte auch die Funktion

$$\log(c - c_\infty - A_1 e^{-a_1 t}) = \log A_2 - 0,4343 a_2 t$$

eine Gerade ergeben. Daß dies wirklich der Fall ist, kann man den steilen Geraden entnehmen, die in die Abbildungen 25 a-c mit eingetragen sind. Für die drei

hier dargestellten mittleren Sorptions-Zeit-Kurven gelangt man zu folgenden Konstanten:

Tabelle 8

	a_1 [min ⁻¹]	a_2	$A_1 \cdot 10^5$ [Mol/l]	$A_2 \cdot 10^5$	c_∞ [Mol/l]
a)	0,0166	0,129	5,5	7,0	} 54,4 · 10 ⁻⁵
b)	0,0176	0,190	6,9	6,5	
c)	0,0184	0,115	7,0	5,4	

Setzt man diese Konstanten in Gleichung (6.6) ein, so läßt sich die jeweilige Sorptions-Zeit-Kurve aufs Genaueste rekonstruieren: die Abweichungen liegen alle innerhalb $\pm 0,2 \%$ absolut.

Damit ist bewiesen, daß dieses kinetische Modell die Sorption von Cd^{2+} -Ionen an amorphem Aluminiumhydroxid so weit richtig beschreibt: Die Cadmium-Ionen werden durch zwei aufeinanderfolgende Reaktionen erster Ordnung an das Aluminiumhydroxid gebunden; anders ist die Anwendbarkeit der Gleichung (6.6) nicht erklärbar. Die erste dieser Reaktionen erreicht unter den vorliegenden Bedingungen nach etwa 30 Minuten einen Gleichgewichtszustand, die zweite erst nach mehr als drei Stunden.

Natürlich wäre es nun interessant zu untersuchen, ob auch die anderen Annahmen, die IMRE mit diesem Modell verknüpft, für das hier vorliegende Sorptionssystem zutreffen: Es ist also zu prüfen, ob für das vorgelagerte Gleichgewicht (6.1) und die beiden anschließenden Reaktionsschritte (6.2) und (6.3) sinnvolle Konstanten errechnet werden können.

Die Größe der Verteilungskonstante α für das vorgelagerte Gleichgewicht läßt sich leicht berechnen, da sich dieses bereits zu Beginn des Sorptionsvorganges eingestellt haben muß, wenn die Konzentrationen c_2 und c_3 noch gleich Null sind. Dann gilt nämlich:

$$\alpha = \left(\frac{c_1}{c} \right)_{t=0} = \frac{c_0 - (A_1 + A_2 + c_\infty)}{A_1 + A_2 + c_\infty}$$

Tabelle 9

pH_{Anf}	$[\text{OH}^-]_{\text{Anf}} \cdot 10^8$ [Mol/l]	$[\text{OH}^-]_{\text{End}} \cdot 10^8$ [Mol/l]	$c_{\infty} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$A_1 \cdot 10^5$ [Mol/l]	$A_2 \cdot 10^5$ [Mol/l]	a_1 [min ⁻¹]	a_2 [min ⁻¹]	α
a) Messungen mit ungealtertem Aluminiumhydroxid (Abb. 6)								
7,00	4,5	2,8	70,8	3,7	4,9	0,0144	0,124	0,26
7,17	6,7	3,9	63,3	3,9	7,7	0,0147	0,109	0,33
7,32	9,4	4,8	57,95	5,0	5,1	0,0173	0,108	0,47
7,45	12,7	5,8	54,4	5,5	7,0	0,0166	0,129	0,49
7,58	17,1	7,8	50,3	5,5	7,6	0,0154	0,129	0,58
7,68	21,5	11,0	39,7	6,15	7,0	0,0166	0,124	0,89
b) Messungen mit vorgealtertem Aluminiumhydroxid (Abb. 7 u. 12)								
6,96	4,1	2,5	71,3	8,3	3,5	0,0309	0,212	0,20
7,07	5,3	3,0	65,8	5,2	5,7	0,0165	0,137	0,30
7,07	5,3	3,2	65,4	5,6	4,4	0,0199	0,202	0,32
7,18	6,8	4,2	61,6	9,1	7,5	0,0156	0,230	0,28
7,23	7,6	4,3	61,2	7,5	3,7	0,0262	0,262	0,37
7,38	10,8	5,3	56,9	6,2	5,5	0,0192	0,290	0,46
7,49	13,9	7,0	54,4	5,6	6,6	0,0144	0,138	0,50
7,60	17,9	8,2	49,1	5,7	7,0	0,0152	0,152	0,62
7,64	19,7	8,8	46,4	7,9	6,0	0,0180	0,270	0,66
7,67	21,0	9,0	43,6	8,3	6,9	0,0184	0,137	0,70
7,75	25,3	12,1	39,0	8,3	6,0	0,0156	0,114	0,88
c) Messungen mit vorgealtertem $\text{Al}(\text{OH})_3$ + 1 ml Pufferlösung (Abb. 9 u. 15c)								
7,29	8,8	4,1	62,2	6,9	6,2	0,0189	0,112	0,33
7,40(15c)	11,3	5,5	54,4	7,0	5,4	0,0184	0,115	0,50
7,50	14,2	7,6	44,4	8,3	4,1	0,0164	0,186	0,76
7,65	20,0	10,3	38,4	9,6	5,9	0,0272	0,142	0,86

Die Werte von α wurden für alle gemessenen Sorptions-Zeit-Kurven berechnet, nachdem diese einzeln wie in Abbildung 25 halblogarithmisch dargestellt und aus den beiden Geraden jeweils die Konstanten a_1 und A_1 sowie a_2 und A_2 ermittelt worden waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Die interessanteste Aussage, die aus den berechneten Konstanten hervorgeht, ist die, daß α stets mit dem pH

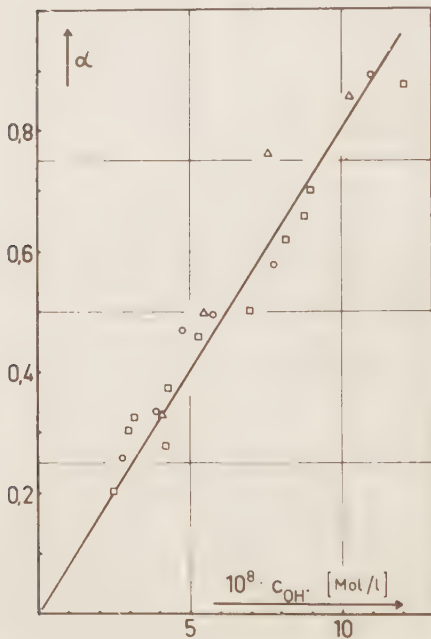


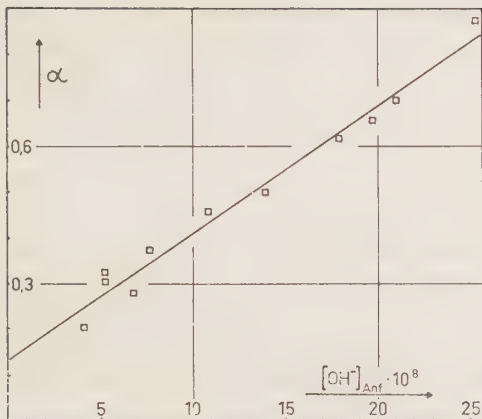
Abbildung 26

zunimmt. Trägt man α gegen die am Ende jeder Sorptionsmessung gefundene OH^- -Konzentration auf (Abb. 26), so findet man einen linearen Zusammenhang der Verteilungskonstanten mit der OH^- -Konzentration, den man näherungsweise mit der Gleichung $\alpha = 8,0 \cdot 10^6 \cdot [\text{OH}^-]_{\text{End}}$ beschreiben kann.

Trägt man andererseits α gegen die OH^- -Konzentration vor Cd-Zugabe auf, so zeigt sich eben-

falls ein linearer Zusammenhang; Abbildung 27 zeigt dies für die Meßreihen der Gruppe b in Tabelle 9. Die Gerade geht jedoch anscheinend nicht durch den Nullpunkt, sondern ist eher mit

$$\alpha = 0,13 + 2,8 \cdot 10^6 \cdot [\text{OH}^-]_{\text{Anf}} \quad \text{zu beschreiben.}$$



Abbildungung 27

Die lineare Abhängigkeit der Größe α von der Konzentration der OH^- -Ionen zeigt eines mit Sicherheit: Treibende Kraft und bestimmend für das Ausmaß der Sorption von Cd^{2+} ist das Vorhandensein von OH^- -Ionen. Nur lassen die vorliegenden Ergebnisse noch keine sichere Unterscheidung zu, ob allein die Gegenwart von OH^- -Ionen in der Lösung den Ausschlag gibt, oder ob diese primär sorbiert werden und dadurch die Sorption des Cd^{2+} bewirken. Sollte das letzte der Fall sein, so müßte wie in Abbildung 27 die OH^- -Konzentration vor der Cd-Zugabe bestimmend sein, da die OH^- -Ionen ja schon zu diesem Zeitpunkt vom Aluminiumhydroxid sorbiert sind. Ein solcher Vorgang würde völlig dem beim Mn^{2+} beobachteten „counterion exchange“ entsprechen, der hier aber nicht geschwindigkeitsbestimmend, sondern der eigentlichen Chemisorption vorgelagert wäre.

Wenn für die Sorption jedoch die aktuelle OH^- -Konzentration, die man während und am Ende des Sorptionsvorganges mißt, ausschlaggebend ist (Abb.26), so könnte man auch ein vorgelagertes Gleichgewicht in der Lösung

annehmen. Welcher Art dieses Gleichgewicht wäre, läßt sich leicht zeigen, da in diesem Fall der Quotient

$\frac{\alpha}{[\text{OH}^-]}$ eine für alle pH-Werte konstante Größe K ist.

Wenn also $\alpha = \frac{c_1}{c} = \frac{c_1}{[\text{Cd}^{2+}_{\text{gelöst}}]}$, so ist

$$K = \frac{\alpha}{[\text{OH}^-]} = \frac{c_1}{[\text{Cd}^{2+}_{\text{gelöst}}][\text{OH}^-_{\text{gelöst}}]} .$$

c_1 ist dann also gleichbedeutend mit der Konzentration des basischen Teilchens $\text{Cd}(\text{OH})^+$, das ja in Lösungen von Cd^{2+} -Salzen immer in gewissem Anteil enthalten ist (L.13). Diese Deutung steht in bester Übereinstimmung mit den in früheren Arbeiten über die Sorption von Cd^{2+} -Ionen erzielten Ergebnissen (vgl.S.39-40).

Unabhängig von diesen beiden Interpretationsmöglichkeiten, zwischen denen infolge der pH-Änderungen während der Sorption jetzt nicht entschieden werden kann, ist nunmehr gesichert, daß den beiden geschwindigkeitsbestimmenden Sorptionsschritten ein Gleichgewicht vorgelagert ist.

Will man nun auch die Gültigkeit der Teilansätze (6.2) und (6.3) für dieses Sorptionssystem prüfen, so muß man zunächst die darin enthaltenen Geschwindigkeitskonstanten, welche in a_1 und a_2 gemäß (6.4) und (6.5) enthalten sind, einzeln berechnen (L.18). Dazu lassen sich die Gleichungen (6.4) und (6.5) noch etwas vereinfachen, wenn man berücksichtigt, daß gemäß (6.2) und (6.3) im Gleichgewichtszustand

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\infty} = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} \quad \text{und} \quad \left(\frac{c_2}{c_3}\right)_{\infty} = \frac{k_{-2}}{k_2} \quad \text{ist.} \quad \begin{matrix} (6.8) \\ (6.9) \end{matrix}$$

Dadurch wird

$$a_1 + a_2 = \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} + \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\infty} \cdot k_1 \right] + \left(\frac{c_2}{c_3}\right)_{\infty} \cdot k_2 \quad \text{und}$$

$$(a_1 - a_2)^2 = \left\{ \left[\frac{\alpha}{1+\alpha} + \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_{\infty} \cdot k_1 \right] - \left(\frac{c_2}{c_3}\right)_{\infty} \cdot k_2 \right\}^2 - \frac{4}{1+\alpha} \cdot \alpha \cdot k_1 \cdot k_2 .$$

Nach k_1 bzw. k_2 aufgelöst erhält man daraus

$$k_2 = \sqrt{\left(\frac{a_1 + a_2}{2 \left(\frac{c_2}{c_3}\right)_\infty}\right)^2 - \frac{a_1 \cdot a_2}{\left(\frac{c_2}{c_3}\right)_\infty \left[\left(\frac{c_2}{c_3}\right)_\infty + \frac{\alpha}{(1+\alpha) \cdot \left(\frac{c_1}{c_2}\right)_\infty + \alpha}\right]}} + \frac{a_1 + a_2}{2 \left(\frac{c_2}{c_3}\right)_\infty} \quad \text{und} \quad (6.10)$$

$$k_1 = \frac{a_1 + a_2 - k_2 \left(\frac{c_2}{c_3}\right)_\infty}{\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_\infty + \frac{\alpha}{1+\alpha}} \quad (6.11)$$

Das Konzentrationsverhältnis $\left(\frac{c_1}{c_2}\right)$ im Gleichgewicht läßt sich ähnlich wie α aus einem Ansatz für $t = 0$ errechnen, wenn man einmal annimmt, es würde auch der zweite Reaktionsschritt (6.2) sofort zu einem Gleichgewichtszustand führen. - Daß dies in der Praxis nicht der Fall ist, bleibt unbenommen; rein mathematisch ist dies Annahme jedoch durchaus sinnvoll. - In diesem angenommenen Fall vereinfacht sich die Exponentialfunktion (6.6) schon am Anfang zu (6.7), und $(c)_{t=0}$ wäre dann gleich $A_1 + c_\infty$. Damit erhält man für die gesamte (jetzt in erster und zweiter Stufe) sorbierte Menge:

$$(c_1)_0 + (c_2)_0 = c_0 - (A_1 + c_\infty).$$

Diese fiktive Größe gibt offenbar die Summe der Mengen von c_1 und c_2 an, die miteinander im Gleichgewicht stehen könnten. Da $(c_1)_0$ bekannt ist, läßt sich daraus auch

$$(c_2)_0 = c_0 - (A_1 + c_\infty) - (c_1)_0$$

und schließlich das im Gleichgewicht vorliegende Verhältnis c_1/c_2 berechnen.

Aus $a_\infty = (c_1)_\infty + (c_2)_\infty + (c_3)_\infty$ mit

$$(c_1)_\infty = \alpha \cdot c_\infty \quad \text{und} \quad (c_2)_\infty = \frac{(c_1)_\infty}{\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_\infty}$$

ergibt sich endlich auch die Größe von $(c_3)_\infty$ und damit

pH_{Anf}	$(\frac{c_1}{c_2})_{\infty}$	$(c_1)_{\infty} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$(c_2)_{\infty} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$(c_3)_{\infty} \cdot 10^5$ [Mol/l]	$k_1 \cdot 10^2$ [min ⁻¹]	$k_2 \cdot 10^2$ [min ⁻¹]	$k_{-1} \cdot 10^2$ [min ⁻¹]	$k_{-2} \cdot 10^2$ [min ⁻¹]
a) Messungen mit ungealtertem Aluminiumhydroxid (Abb. 6)								
7,00	4,20	18,3	4,4	6,5	0,30	18,6	- 17	13
7,17	3,26	21,2	6,5	9,0	0,43	15,0	- 14	11
7,32	6,26	27,2	4,3	10,5	0,23	26,7	- 25	11
7,45	4,73	26,9	6,2	12,5	0,28	26,3	- 25	13
7,58	4,82	29,0	6,0	14,7	0,25	32,0	- 31	13
7,68	6,74	35,4	5,3	19,6	0,18	47,6	- 46	13
b) Messungen mit vorgealtertem Aluminiumhydroxid (Abb. 7 u. 12)								
6,96	4,83	14,5	3,0	11,2	0,54	80,9	- 78	22
7,07	4,09	20,0	4,9	9,3	0,34	26,4	- 25	14
7,07	5,59	21,3	3,8	9,5	0,31	50,6	- 50	20
7,18	2,91	17,2	5,9	15,3	0,42	60,2	- 59	23
7,23	7,35	22,9	3,1	12,8	0,31	109,3	- 107	27
7,38	5,71	26,1	4,6	12,5	0,28	79,9	- 78	29
7,49	5,06	27,3	5,4	13,0	0,23	33,7	- 33	14
7,60	5,46	30,3	5,6	15,0	0,22	41,6	- 40	15
7,64	6,62	30,5	4,6	18,5	0,21	109,4	- 108	27
7,67	5,97	30,6	5,1	20,7	0,22	57,2	- 56	14
7,75	7,78	34,2	4,4	22,4	0,14	60,1	- 59	12
c) Messungen mit vorgealtertem Aluminiumhydroxid + 1 ml Pufferlösung (Abb. 9 u. 15c)								
7,29	3,98	20,4	5,1	12,3	0,38	27,4	- 26	12
7,40(15c)	6,15	27,0	4,4	14,2	0,24	38,2	- 37	12
7,50	10,54	33,8	3,2	18,6	0,12	110,1	- 109	19
7,65	7,81	32,8	4,2	24,6	0,23	87,6	- 86	15

$(\frac{c_2}{c_3})_{\infty}$. Alle diese Größen benötigt man ja, um mit Gleichung (6.10) und (6.11) die Konstanten k_1 und k_2 zu berechnen. k_{-1} und k_{-2} gewinnt man dann aus Gleichung (6.8) und (6.9).

Diese Geschwindigkeitskonstanten wurden für alle gemessenen Sorptions-Zeit-Kurven berechnet und in Tabelle 10 zusammengestellt.

Wie man sieht, hört an diesem Punkt die direkte Anwendbarkeit von IMREs Modell auf: Die negativen Werte für k_{-1} zeigen, daß zumindest der dem Gleichgewicht (6.1) folgende erste Reaktionsschritt nicht nach Gleichung (6.2) abläuft. Vielleicht ist die Extrapolation auf $t = 0$ zur Errechnung von $(\frac{c_1}{c_2})_{\infty}$ hier nicht zulässig, da sich das pH in den ersten Minuten noch beträchtlich ändert. Das würde zur vollständigen Klärung dieser Teilreaktion neue Messungen erforderlich machen, bei denen man versuchen müßte, den anfänglichen pH-Sprung ganz auszuschalten.

Eine andere Erklärung wäre die, daß zwischen den beiden geschwindigkeitsbestimmenden Schritten noch weitere Gleichgewichte liegen, die hier nicht berücksichtigt wurden. Das hätte falsche Ergebnisse für die Konstanten k_{-1} und k_2 zur Folge; einer Deutung der Ergebnisse für k_{-2} dagegen stünde diese Vernachlässigung nicht im Wege. Die pH-Unabhängigkeit dieser letzten Konstanten zeigt nämlich, daß die Desorptionsgeschwindigkeit nur von der Menge des im letzten Reaktionsschritt sorbierten Cadmiums abhängt. Dieser Sachverhalt sowie auch die Tatsache, daß die letzte Teilreaktion erst nach mehr als drei Stunden ihren Gleichgewichtszustand erreicht, kann nur durch das Zustandekommen einer chemischen Bindung zwischen Cadmium und Aluminiumhydroxid erklärt werden. Welche Form diese chemische Bindung hat, die im Verlauf der beiden Reaktionsschritte ausgebildet wird,

kann aufgrund der vorliegenden Messungen noch nicht entschieden werden.

Z u s a m m e n f a s s u n g

- Seite
im Text -

Durch eine speziell für diese Aufgaben entwickelte polarographische Arbeits- und Meßtechnik gelingt es, den Sorptionsverlauf von Cd^{2+} -Ionen an amorphem Aluminiumhydroxid sowie die dabei auftretenden pH-Änderungen von der ersten Minute an mit guter Genauigkeit quantitativ zu erfassen. Es wird im Einzelnen der zeitliche Sorptionsverlauf bei verschiedenen Anfangs-pH-Werten, verschiedenen Alterungszuständen des amorphen Hydroxids und bei Anwesenheit verschiedener Anionen, besonders denen eines Borat-Puffers, dargestellt und diskutiert.

- 10 -

- 19 -

- 22 -

- 24 -

Da zahlreiche Fakten darauf hinweisen, daß eine chemische Reaktion zur Sorption des Cd^{2+} führt, werden bekannte reaktionskinetische Ansätze auf ihre Anwendbarkeit auf die hier erhaltenen Meßergebnisse geprüft. Dabei zeigt sich, daß einfache Ansätze wie

- 38 -

$$\frac{da}{dt} = - \frac{dc}{dt} = k (a_{\infty} - a) \quad , \quad - 42 -$$

$$\frac{da}{dt} = k (a_{\infty} - a)^2 \quad \text{und} \quad - 43 -$$

$$- \frac{dc}{dt} = k_1 c - k_2 (c_0 - c) \quad - 44 -$$

versagen, oder nur auf einen Teil des gefundenen

Sorptionsverlaufes anwendbar sind.

Auch ein Reaktionsmechanismus zweiter Ordnung

$$-\frac{dc}{dt} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2, \quad - 46 -$$

welcher sich aus dem der LANGMUIR-Isotherme zugrunde liegenden kinetischen Ansatz

$$-\frac{dc}{dt} = B_1 c (1 - \theta) - B_2 (c_0 - c)$$

ableiten läßt, ist nur auf einen Teilabschnitt der gefundenen Sorptions-Zeit-Kurven anwendbar. - 51 -

Die dabei berechneten Konstanten ergeben keinen vernünftigen Zusammenhang mit dem aus Gleichgewichtsuntersuchungen bekannten Sorptionsverhalten. - 52 -

Der Reaktions-Geschwindigkeits-Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c c_{OH} - k_2 (c_0 - c), \quad - 53 -$$

welche auch die laufenden pH-Änderungen während der Sorption berücksichtigt, gehorchen die vorliegenden Messungen nur in grober Näherung.

Erst die Annahme eines mehrstufigen Sorptionsmechanismus' bringt befriedigende Ergebnisse: Gemäß einem von L. IMRE vorgeschlagenen Modell, dessen Gesamtgleichung

$$c - c_\infty = A_1 \cdot e^{-a_1 t} + A_2 \cdot e^{-a_2 t} \quad - 58 -$$

lautet, lassen sich alle hier gefundenen Kurven einwandfrei darstellen und berechnen. Allen vorliegenden Sorptionsmessungen liegt demnach prinzipiell der gleiche Reaktionsmechanismus zugrunde. Die mathematische Auswertung dieser Gleichung und der darin enthaltenen Konstanten führt zu folgenden Ergebnissen:

1.) Geschwindigkeitsbestimmend für die Sorption von Cd^{2+} -Ionen an Aluminiumhydroxid sind zwei Reaktionen erster Ordnung. Bei $15^\circ C$ führt die - 61 -

erste dieser Reaktionen etwa 30 Minuten, die zweite erst mehr als drei Stunden nach der Cd-Zugabe zum Gleichgewicht.

2.) Diesen Reaktionen ist ein Gleichgewicht vorgelagert, welches linear von der OH^- -Ionen-Konzentration abhängt. Noch ungeklärt ist, ob dieses ein homogenes (Bildung von $\text{Cd}(\text{OH})^+$ in der Lösung) oder ein heterogenes („counterion exchange“) Gleichgewicht ist.

- 63 -

3.) Während über die Bedeutung der ersten Teilreaktion noch keine Aussagen möglich sind, ist der zweite und letzte Sorptionsschritt als eine chemische Bindung des Cadmiums an das Aluminiumhydroxid zu verstehen. Die Desorptionsgeschwindigkeit hängt nur von der Menge des chemisorbierten Cadmiums ab.

- 68 -

L i t e r a t u r

- (L.1) M. Völtz, Diplomarbeit 1969
- (L.2) J.Simon, W.Schulze, M.Völtz
Z.Anal.Chem. 257, 108 (1971)
- (L.3) L.Friedemann, Diplomarbeit 1970
- (L.4) J.Simon, Habilitationsschrift 1971
- (L.5) J.P.Baumberger, Quant.Biol. 7, 195 (1939)
- (L.6) L.Imre, Z.phys.Chem.A 164, 343 (1933)
- (L.7) L.Imre, Z.phys.Chem.A 153, 127 (1931)
- (L.8) G.A.Rechnitz, G.C.Kugler
Analytical Chemistry 39, 1682 (1967)
- (L.9) G.A.Rechnitz, Ion-Selective Electrodes,
Washington 1969
- (L.10) G.Eisenman, Analytical Chemistry 40, 310 (1968)
- (L.11) Favo, Eyring, J.Phys.Chem. 60, 890 (1956)
- (L.12) K.Svoboda, B.Mudrová, Radiochim.Acta 7, 57 (1967)
- (L.13) G.Biedermann, L.Ciavatta
Acta Chem.Scand. 16, 2221 (1962)
- (L.14) A.F.H.Ward, Surface Chemistry, London 1949
- (L.15) L.I.Osipow, Surface Chemistry, New York 1962
- (L.16) H.v.Mangoldt, K.Knopp, Einführung in die
höhere Mathematik, Bd.III, Stuttgart 1958
- (L.17) L.Imre, Z.phys.Chem.A 153, 262 (1931)
- (L.18) L.Imre, Z.phys.Chem.A 164, 327 (1933)

Merkmale zu Abbildung 3

Al : Cd = 0 : 1

15 ml 10^{-3} m CaSO_4 in 0,03 m KCl bei 25°C .

ml $\frac{n}{10}$ KOH	pH	Polarographische		% Cd gefällt
		Empfindlichk. [A/mm]	Stufenh. [mm]	
C,000	5,5	$1 \cdot 10^{-7}$	134,3	0
C,005	7,0	"	128,5	4
C,007	7,5	"	132,9	0
C,009	7,85	"	132,6	1
C,011	8,06	"	131,0	2,2
C,014	8,25	"	130,4	2,5
C,018	8,37	"	128,4	4,0
C,025	8,46	"	123,8	7,7
C,045	8,53	"	111,2	17,0
C,070	8,62	$5 \cdot 10^{-8}$	112,7	27,6
C,100	8,68	"	105,6	37,5
C,150	8,80	"	120,3	52,5
C,180	8,90	"	103,1	61,3
C,200	8,98	$2 \cdot 10^{-8}$	214,9	67,7
C,230	9,12	"	161,5	75,7

Al : Cd = 1 : 1

4 ml 0,005 m CaSO_4 + 0,4 ml 0,05 m AlCl_3 + 15,5 ml H_2O
+ 0,07.....0,13 ml 0,74 n KOH . 25°C .

ml KOH	pH	Empfindl.	Stufenh.	% Cd sorbiert
C,000	4,11	$1 \cdot 10^{-7}$	153,1	0
C,070	5,42		150,0	2,0
C,071	5,63		147,9	3,3
C,072	5,83		146,2	4,4
C,074	6,07		144,1	5,3
C,076	6,32		140,2	8,3
C,0775	6,53		137,2	10,3
C,079	6,77		135,7	12,6
C,081	7,05		130,0	15,0
C,083	7,32		123,8	19,2
C,086	7,56		115,3	24,6
C,090	7,67		102,1	33,2
C,095	7,76	$5 \cdot 10^{-8}$	173,0	43,5
C,100	7,84		142,8	53,4
C,1075	7,97		98,3	67,9
C,115	8,15	$2 \cdot 10^{-8}$	143,5	81,2
C,1225	8,40	$1 \cdot 10^{-8}$	114,7	92,5
C,130	8,81	$2 \cdot 10^{-9}$	158,2	97,8
C,134	9,02		82,0	98,9

Meßwerte zu Abbildung 3 (Fortsetzung)

Al : Cd = 10 : 1

2 ml 0,005 m CdSO_4 + 2 ml 0,05 m AlCl_3 + $(6 - V_{\text{KOH}})$ ml H_2O .
 23°C. Zur Polarographie 5 ml Zentrifugat + 5 ml 0,2 m KCl .

ml $\frac{n}{10}$ KOH	pH	Empfindl. [$\mu\text{A}/\text{mm}$]	Stufenh. [mm]	% Cd sorbiert
2,70	5,29	5	81,1	0
2,725	5,31	5	81,0	0
2,75	5,70	5	79,5	1
2,775	6,38	5	75,4	6
2,80	6,57	5	70,0	13
2,825	6,73	5	66,3	17
2,85	6,84	5	62,9	21,5
2,875	7,05	3	87,2	36
2,90	7,27	3	76,4	44
2,925	7,45	3	63,9	53
2,95	7,61	2	82,0	60
2,975	7,76	2	59,6	71
3,025	8,14	1	70,7	83
3,05	8,17	0,75	65,3	87,8
3,075	8,36	0,75	53,8	89,9
3,10	8,60	0,5	38,7	95,1
2,99	7,84	2	62,9	69
2,86	7,04	5	64,1	20
2,76	6,22	5	75,6	6
3,15	9,02	0,3	41,7	96,8
3,20	9,20	0,3	8,3	99,3

Al : Cd = 10 : 1 (mit CdCl_2)

2 ml 0,01 m CdCl_2 + 4 ml 0,05 m AlCl_3 + 13,7 ml H_2O
 + 0,27.....0,33 ml 2 n KOH. 25°C.

ml KOH	pH	Empfindl. [A/mm]	Stufenh. [mm]	% Cd sorbiert
0,000	3,63	$1 \cdot 10^{-7}$	129,2	
0,265	4,81		126,0	0
0,272	5,05		125,6	0
0,277	5,46		125,1	0,3
0,282	5,89		123,8	1,4
0,288	6,35	$5 \cdot 10^{-8}$	121,0	3,6
0,293	6,85		213,8	14,9
0,297	7,25		184,2	26,6
0,301	7,69		147,5	41,2
0,305	8,06		110,0	56,2
0,310	8,41	$2 \cdot 10^{-8}$	171,3	72,7
0,316	8,76	$1 \cdot 10^{-8}$	152,2	87,9
0,323	9,18	$5 \cdot 10^{-9}$	79,0	96,9
0,330	9,53	$2 \cdot 10^{-9}$	59,7	99,1

Meßwerte zu Abbildung 3 (Ports.)

Al : Cd = 100 : 1

2 ml 0,005 m CdSO_4 + 4 ml 0,25 m AlCl_3 + (4 - V_{KOH}) ml H_2O
 + 3,6....4,0 ml 0,738 n KOH. 23° C . Zur polarographischen
 Cd-Bestimmung 5 ml Zentrifugat + 5 ml 0,2 m KCl.

ml KOH	pH	Empfindl. [$\mu\text{A}/\text{mm}$]	Stufenh. [mm]	% Cd sorbiert
3,60	4,94	5	80,3	1
3,60	5,06	5	80,0	1
3,625	5,27	5	78,8	3
3,64	5,59	5	74,5	8
3,65	5,60	5	72,7	10,5
3,675	5,76	5	69,8	14
3,685	5,80	5	65,6	19
3,70	5,81	5	57,3	29
3,725	6,04	5	59,8	26
3,75	6,11	5	56,5	30
3,725	6,14	5	56,6	30
3,75	6,38	3	78,0	42
3,80	6,51	3	70,3	48
3,785	6,70	2	87,0	57
3,775	6,82	2	67,6	66
3,85	7,03	2	53,0	73,5
3,85	7,08	2	52,2	74
3,85	7,15	1	77,2	80
3,90	7,27	1	51,0	87
3,875	7,49	0,75	47,0	91,2
3,875	7,55	0,75	45,1	91,5
3,90	7,74	0,5	41,7	95,0
3,925	8,03	0,5	26,6	96,8
3,95	8,24	0,3	20,1	98,6
3,95	8,33	0,3	16,8	98,9
3,975	8,74	0,3	5,0	99,7
4,00	9,00	0,3	2,0	99,9

Al : Cd = 100 : 1 (mit CdCl_2)

2 ml 0,01 m CdCl_2 + 8 ml 0,25 m AlCl_3 + 7,4 ml H_2O
 + 2,6.....3,0 ml 2 n KOH. 25° C .

ml KOH	pH	Empfindl. [A/mm]	Stufenh. [mm] gem.	m. Volumen-Korr.	% Cd sorbiert
2,600	4,49	$1 \cdot 10^{-7}$	126,0	126,0	0
2,700	4,79		120,8	121,4	3,5
2,735	5,05		118,6	119,4	5,1
2,763	5,32		115,4	116,3	7,6
2,810	5,74		109,8	110,9	12,0
2,840	6,04	$5 \cdot 10^{-8}$	93,4	94,5	25,0
2,875	6,40		142,9	144,9	43,3
2,920	6,95		76,2	77,4	69,3
2,950	7,40	$2 \cdot 10^{-8}$	84,3	85,8	86,4
2,975	7,86		78,0	79,5	93,7
2,995	8,23	$1 \cdot 10^{-8}$	29,8	30,4	97,6
3,010	8,53		16,5	16,8	98,7
3,030	8,88		0,0	0,0	100

Meßwerte zu Abbildung 4

4 ml 0,05 m AlCl_3 + 2 ml 0,01 m CdCl_2 + 13,7 ml H_2O
+ 0,25....0,33 ml 2 n KOH.

15°C :

ml KOH	pH	Empfindl. [A/mm]	Stufenhöhe [mm]	% Cd Sorbiert
0,205	4,65	$5 \cdot 10^{-8}$	219,0	0
0,250	4,85		218,1	0,3
0,270	5,08		217,2	0,8
0,277	5,37		216,8	1,0
0,282	5,74		216,4	1,1
0,286	6,03		214,0	2,2
0,291	6,32		210,6	3,8
0,296	6,74		206,2	5,7
0,300	7,14		184,5	15,7
0,305	7,54		157,1	28,2
0,310	7,97	$2 \cdot 10^{-8}$	117,6	46,3
0,314	8,27		209,3	60,7
0,318	8,57	$1 \cdot 10^{-8}$	138,5	74,0
0,323	8,93		125,3	87,0
0,327	9,22		69,6	92,8

35°C :

0,210	4,3	$1 \cdot 10^{-7}$	142,5	
0,250	4,41		142,0	0
0,270	4,65		140,4	1,1
0,280	5,06		142,1	0
0,288	5,56		141,2	0,5
0,295	6,07		137,2	3,3
0,302	6,74		123,8	12,8
0,308	7,32	$5 \cdot 10^{-8}$	200,8	30,3
0,314	7,79		138,3	51,3
0,320	8,18	$2 \cdot 10^{-8}$	79,8	71,9
0,329	8,71		52,0	92,7
0,337	9,22	$1 \cdot 10^{-8}$	18,6	98,7

25°C : Wie Abb. 3 10 : 1 mit CdCl_2

Meßwerte zu Abbildung 5

- a.) 4 ml 0,05 m AlCl_3 + 2 ml 0,01 m CdCl_2 + 13,7 ml H_2O
+ 0,25 ml 2 n KOH $\rightarrow$ pH um 4,5 , 0 % Sorption (15°C :
217,5 mm Stufenhöhe bei Empf. $5 \cdot 10^{-8}$; 35°C : 143,0 mm
bei $1 \cdot 10^{-7}$). Dann innerhalb einer Minute ($t = 0 \dots 1$)
weitere 0,058 ml 2 n KOH dazu. pH nach 30 Minuten um 7,45.
- b.) 4 ml 0,05 m AlCl_3 + 0,31 ml 2 n KOH + (bei $t=0$) 2 ml
0,01 m CdCl_2 . pH nach 30 Minuten um 7,70.

Meßwerte zu Abbildung 5 (Forts.)

a.) Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-8}$ A/mm.

15° C			35° C		
t [min]	I _d [mm]	% Cd sorb.	t	I _d	% sorb.
1	155,5	28,5	0,8	170,6	40,4
2,5	152,9	29,7	1,5	166,2	41,8
4,5	154,0	29,2	4,2	166,2	41,8
6,5	154,4	29,0	6	167,0	41,6
8,5	154,9	28,8	8	167,0	41,6
14	156,8	27,9	10	169,2	41,1
20	157,5	27,6	14	172,0	39,8
30	158,1	27,3	20	174,2	39,0
45	158,3	27,2	30	175,9	38,5
60	158,6	27,1	45	176,1	38,4
80	158,8	27,0	60	177,4	38,0
100	159,0	26,9	80	184,8	35,4
195	159,4	26,7	100	191,2	33,1
			120	199,0	30,5

b.) Empfindlichkeit immer $5 \cdot 10^{-8}$ A/mm.

t [min]	I _d [mm]	% Cd sorb.
Bei 15° C:		
1	172,1	26,9
2,7	165,8	29,6
4,5	165,3	29,7
6,2	164,7	30,0
8	163,8	30,4
10	163,6	30,5
13	159,8	32,1
20	159,4	32,3
30	158,1	32,8
45	156,2	33,6
60	155,0	34,1
80	154,2	34,5
100	153,9	34,6

Bei 25° C:		
1	184,4	27,7
3	178,0	30,2
5	174,0	31,8
7	172	32
9	170	33
14	168,8	33,8
20	167,0	34,7
30	168,0	34,1
45	165,3	35,2
60	164,5	35,5
80	163,1	36,0
100	163,6	35,9
120	162,2	36,4
150	162,7	36,3

Bei 35° C:		
1	179,2	38,5
2,5	172,1	41,0
4	173,0	40,6
6	169,4	41,8
7,5	170,7	41,5
9	169,8	41,8
13	168,7	42,2
20	168,6	42,9
30	168,0	43,0
45	167,1	42,6
60	170,6	41,5
80	182,2	37,5
100	190,0	32,8
120	202,0	30,8

Nach Zugabe von 0,2 ml 24% HCl ergaben die klaren Lösungen bei

	Empf.	I _d
15° C	$5 \cdot 10^{-8}$	253,2 mm
25° C	$1 \cdot 10^{-7}$	129,8 mm
35° C	$1 \cdot 10^{-7}$	144,5 mm ;

Das entspricht bei Empf. $5 \cdot 10^{-8}$ und Berücksichtigung der Volumenveränderung durch HCl :

15° C	235,5 mm	für
25° C	262,3 mm	0 % Cd sorbiert.
35° C	291,8 mm	

Meßwerte zu Abbildung 6

5 ml 0,2 m AlCl_3 + 11,7 ml H_2O + 1,30...1,33 ml 2n KOH.
 15°C . Nach 15 bis 20 Minuten 2 ml 0,001 m CdCl_2 dazu ($t=0$).
 Nach dreistündiger Meßzeit 0,5 ml 24% HCl dazu. Der dann
 polarographisch ermittelte Cd-Wert plus 2,5% (für die Vo-
 lumenveränderung durch HCl) ergibt die pol. Peakhöhe I_s
 für „0% Cd sorbiert“.

Alle polarographischen Meßwerte wurden erhalten bei
 2 Hg-Tropfen pro Sekunde, Wechselspannung 50 mV_{eff}.
 (außer pH_{Anf} 7,70 : 30 mV_{eff}.), Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-8} \text{A/mm}$.
 F = Korrekturfaktor zur Angleichung an die vorstehende
 Meßreihe, die ein etwas anderes Anfangs-pH aufweist.

t [min]	pH	I_s [mm]	% Cd sorb.	pH	I_s	% sorb.	F=	Mittel f.
0	7,68			7,70			0,991	pH 7,68
1	7,24	157	47	7,22	127,2	47,1	46,7	46,4 %
2	7,24	154	48	7,23	123,0	48,9	48,5	48,4
3		150,1	49,6		120,0	50,1	49,7	49,5
4	7,25	148,1	50,3	7,26	117,4	51,2	50,8	50,4
5		145,2	51,3		116,2	51,7	51,3	51,1
6	7,28	143,1	52,0		115,1	52,2	51,7	51,7
7		141,3	52,6	7,30	114,7	52,3	51,9	52,2
8	7,30	140,4	52,9		113,9	52,7	52,2	52,5
9		139,8	53,1		113,0	53,0	52,6	52,9
10	7,32	138,4	53,6	7,32	112,4	53,3	52,8	53,1
12		136,7	54,1		111,0	53,9	53,4	53,7
15	7,34	135,7	54,5	7,34	109,7	54,4	53,9	54,4
18	7,36	134,9	54,7	7,35	107,8	55,2	54,7	54,9
21		132,3	55,6		107,0	55,5	55,0	55,4
24	7,37	131,0	56,0	7,36	104,8	56,4	56,0	55,9
27		130,7	56,1		104,2	56,7	56,2	56,2
30	7,38	130,1	56,3		103,8	56,9	56,4	56,5
35		129,3	56,6	7,37	102,1	57,6	57,1	56,8
40	7,39	128,2	57,0		101,8	57,7	57,2	57,1
50		128,0	57,1		100,2	58,4	57,9	57,6
60		126,9	57,4		99,9	58,5	58,0	58,0
70	7,40	125,0	58,1		99,0	58,9	58,4	58,3
80		124,1	58,4		98,3	59,1	58,6	58,6
90		122,9	58,8	7,37	97,8	59,4	58,9	58,9
100	7,40	122,1	59,0		96,1	60,0	59,5	59,1
110		121,8	59,1		96,0	60,1	59,6	59,3
120		121,5	59,2		95,8	60,2	59,7	59,5
140	7,40	120,0	59,7		95,7	60,2	59,7	59,7
160		119,8	59,8		95,6	60,3	59,8	59,9
180	7,39	116,5	60,9	7,36				60,1
-	-	298,0	0	-	240,6	0		

Meßwerte zu Abbildung 6 (Fortsetzung)

t [min]	pH	I _s [mm]	% sorb.	pH	I _s [mm]	% sorb.	pH	I _s [mm]	% sorb.	·0,933	Mittel f. pH 7,58
0	7,58			7,55			7,59				
1	7,10	179,2	36,3	7,06	184	32	7,13	172,7	39,7	37,1%	36,7%
2	7,10	174,1	38,1	7,08	179	35	7,14	167,6	41,5	38,8	38,8
3	7,13	170,0	39,6	7,10	176,0	37,6	7,16	164,3	42,6	39,8	39,7
4	7,15	168,0	40,3	7,12	175,1	37,9	7,18	161,1	43,6	40,7	40,5
5	7,16	166,0	41,0		173,2	38,6		159,2	44,4	41,4	41,2
6		163,9	41,7	7,14	172,0	39,0	7,20	157,4	45,0	42,0	41,7
7	7,18	162,6	42,2		170,3	39,6		156,1	45,5	42,5	42,2
8		161,5	42,6	7,16	169,0	40,1		155,0	45,9	42,8	42,6
9		160,3	43,0		167,8	40,5	7,22	153,9	46,3	43,2	43,0
10	7,20	159,5	43,3		166,3	41,1		153,0	46,6	43,5	43,3
12		158,1	43,8	7,18	164,5	41,7	7,23	152,0	46,9	43,8	43,8
15	7,22	157,2	44,3		162,1	42,5	7,24	150,1	47,6	44,5	44,6
18	7,23	155,2	44,8	7,20	160,0	43,3	7,25	147,8	48,4	45,2	45,2
21	7,24	152,3	45,8		159,9	43,3		146,4	48,9	45,7	45,6
24		152,1	45,9	7,21	158,0	44,0	7,26	145,1	49,3	46,0	45,9
27		151,2	46,2		158,9	43,7		144,2	49,6	46,3	46,2
30	7,25	150,9	46,4		158,4	43,9		144,0	49,7	46,4	46,4
35		150,0	46,7	7,22	157,0	44,3		143,0	50,1	46,7	46,7
40	7,26	149,9	46,8		157,1	44,3		141,8	50,5	47,1	47,0
50		148,7	47,1	7,22	156,0	44,7	7,265	141,0	50,8	47,4	47,4
60		147,1	47,7		155,0	45,1		140,1	51,1	47,7	47,7
70		146,6	47,9		154,2	45,3		139,8	51,2	47,8	47,9
80		145,9	48,1	7,21	153,8	45,5		139,0	51,1	48,1	48,2
90		144,2	48,7		151,7	46,2	7,26	138,1	51,8	48,4	48,4
100	7,26	143,0	49,3		150,5	46,7		137,3	52,1	48,6	48,6
110		142,0	49,5	7,20	151,3	46,4		136,9	52,2	48,8	48,8
120					151,5	46,3		136,6	52,3	48,9	48,9
130	7,25	139,9	50,3		151,2	46,4					
140		136,9	51,3		150,1	46,8	7,25	136,0	52,5	49,1	49,0
150		139,9	50,3	7,19	149,7	46,9		135,8	52,6	49,2	49,2
160	7,24				147,0	47,5					49,3
-	-	281,3	0	-	282,1	0	-	286,4	0	49,2	

Meßwerte zu Abbildung 6 (Fortsetzung)

t [min]	pH	Is [mm]	% Cd sorb.
0	7,55		
1	7,19	184,4	35,0
2	7,20	180,0	36,5
3		176,3	37,8
4	7,22	173,7	38,7
5		172,0	39,3
6		170,6	39,9
7	7,24	169,4	40,2
8		168,2	40,7
9	7,25	167,0	41,1
10		165,9	41,5
12	7,26	164,3	42,1
15	7,27	161,6	43,0
18		160,4	43,5
21		158,1	44,2
24	7,28	156,8	44,7
27		156,7	44,8
30		155,0	45,4
35		153,3	45,9
40		152,4	46,3
50	7,29	150,5	47,0
60		148,4	47,7
70		146,8	48,2
81	7,30	146,3	48,5
90		146,0	48,6
100		144,9	48,9
110		144,2	49,2
120		143,3	49,5
130		142,7	49,7
150		141,9	50,0
165		141,8	50,1
180	7,30	141,4	50,2
-	-	283,7	0

t [min]	pH	Is [mm]	% Cd sorb.	pH	Is [mm]	% Cd sorb.	Mittel f. pH
0	7,45			7,45			7,45
1	7,00	194,0	31,9		192	33,3	32,6%
2	7,02	187,8	34,1	7,04	185	35,8	34,3
3	7,06	185,5	34,8	7,08	181,4	35,8	35,5
4	7,08	183,8	35,5	7,11	180,0	37,5	36,3
5	7,10	182,6	35,9		178,6	37,0	37,0
6		180,7	36,6	7,14	177,0	37,4	37,6
7	7,11	178,6	37,3		175,9	38,5	38,1
8		177,2	37,8		174,7	38,7	38,6
9		175,8	38,3		173,7	39,7	39,0
10		174,2	38,8		172,4	40,1	39,4
12	7,12	173,0	39,3	7,18	170,3	40,8	40,0
15		171,2	39,9		168,9	41,3	40,6
18		170,0	40,3	7,19	168,0	41,6	41,0
21	7,13	169,0	40,7		167,4	41,9	41,5
24		168,0	41,0		165,4	42,6	41,8
27		167,3	41,3		163,9	43,1	42,1
30		166,0	41,7		163,3	43,3	42,3
35		165,6	41,9		163,7	43,2	42,6
40		165,0	42,1		164,0	43,1	42,9
50	7,12	163,0	42,8		162,8	43,5	43,3
60		162,5	43,0		162,0	43,8	43,6
70		162,0	43,2	7,18	161,0	44,1	43,9
80		161,0	43,5		160,0	44,5	44,1
90	7,11	158,6	44,3		159,6	44,6	44,3
100		158,1	44,5	7,17	159,4	44,6	44,5
110		158,1	44,5		159,2	44,7	44,7
120	7,10	158,2	44,5	7,16	157,3	45,4	44,9
140		157,7	44,6	7,15	155,8	45,9	45,1
160		157,8	44,6		156,3	45,7	45,2
170	7,09	158,2	44,5				45,3
-	-	284,9	0	-	288,0	0	

Meßwerte zu Abbildung 6 (Fortsetzung)

t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	Mittel f. pH ₈ 7,32	t [min]
0	7,32			7,32			7,31				
1	6,92			6,92			6,95				1
2		200	31	6,94	191,7	32,6	6,96	187,7	34,0	31,8	2
3	6,94	194	33		187,7	34,0	6,97	185,0	33,9	32,8	3
4	6,96	192,1	33,8		182,8	35,6	6,98	182,8	34,2	33,6	4
5		190,2	34,4	6,98	181,6	36,2		183,2	34,6	34,2	5
6		189,0	34,8		180,7	36,4		183,2	35,0	34,7	6
7	6,98	188,0	35,2		179,3	36,7	7,00	182,5	34,9	35,1	7
8		187,0	35,5	7,00	179,3	36,8		181,0	35,4	35,4	8
9		186,1	36,1		178,8	37,0	7,02	180,3	35,7	35,7	9
10	7,02	185,3	36,5		178,4	37,2		179,7	35,9	36,0	10
12		184,0	36,6	7,02	177,8	37,4	7,03	178,0	36,5	36,2	12
15	7,04	183,3	36,8		174,9	38,4	7,04	177,0	36,8	36,7	15
18		181,7	37,3	7,04	173,2	38,8		176,0	37,2	37,2	18
21		180,3	37,8		173,2	39,0	7,05	174,5	37,7	37,6	21
24	7,06	179,7	38,0		171,8	39,5		173,8	38,1	38,0	24
27		179,0	38,3		170,8	39,9		173,8	38,4	38,3	27
30		178,8	38,4		171,0	39,8	7,06	172,4	38,5	38,6	30
35	7,07	178,2	38,6	7,05	169,5	40,3		171,5	38,8	38,8	35
40		176,0	39,3		168,5	40,6	7,06	170,8	39,2	39,2	40
50		174,8	39,7		167,6	41,0		169,0	39,4	39,5	50
60		173,3	40,2		166,7	41,3		168,6	39,7	39,9	60
70	7,06	172,2	40,6		166,0	41,5		168,6	39,8	40,2	70
80		171,6	40,8	7,04	165,0	41,9	-	280,3	0	40,6	80
90	7,05	171,0	41,1		165,0	41,9				40,8	90
100		170,5	41,2		163,8	42,3				41,0	100
110		170,2	41,3		163,5	42,4				41,2	110
120		170,0	41,4	7,03	163,0	42,6				41,3	120
140	7,04	169,0	41,7		162,8	42,8				41,4	140
160				7,02	162,1	42,9				41,6	160
170					161,7	43,0				41,7	170
-	-	289,9	0	-	284,0	0	-			41,8	-

Meßwerte zu Abbildung 6 (Fortsetzung)

t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	0,907	Mittel f. pH _A 7,17
0	7,12	216	25	0	7,17	213,8	25,5	7,17	206,6	27,0	24,6%	25,5%
1	6,79	212,9	25,8	1	6,84	210,8	26,4	6,87	200,2	29,3	26,6	26,4
2	6,81	210,6	26,5	2	6,88	208,1	27,3	6,90	197,1	30,4	27,6	27,4
3		206,0	27,5	3	6,90	206,0	28,1	6,92	194,7	31,3	28,4	28,1
4	6,84	208,4	28,0	4	6,92	204,3	28,7	6,92	192,1	32,1	29,2	28,8
5		206,4	28,4	5		203,0	29,1		190,0	32,9	29,9	29,3
6	6,86	205,6	28,4	6	6,93	201,3	29,8	6,94	188,7	33,4	30,3	29,9
7		204,5	28,7	7		200,0	30,2	6,95	187,7	33,7	30,6	-30,3
8	6,88	203,0	29,2	8	6,95	198,7	30,6	6,96	186,8	34,1	30,9	30,7
9		202,0	29,5	9		197,7	31,0		185,9	34,4	31,2	31,0
10	6,89	201,1	29,9	10	6,96	196,3	31,5	6,97	184,1	35,0	31,8	31,5
12	6,90	199,8	30,4	12	6,97	194,1	32,2		183,0	35,4	32,1	32,1
15	6,91	198,6	30,8	15	6,97	192,4	32,5	6,98	181,2	36,0	32,7	32,6
18		197,9	31,0	18	6,98	190,0	33,0		180,3	36,3	33,0	33,0
21	6,92	197,4	31,2	21	6,985	192,0	33,2	6,99	178,8	36,9	33,5	33,3
24		196,4	31,5	24		191,6	33,6		178,1	37,0	33,7	33,6
27		195,8	31,7	27		190,0	33,6		177,2	37,4	34,0	33,8
30	6,93	195,7	31,7	30		188,8	34,1		176,4	37,7	34,2	34,1
35		195,0	31,7	35		188,5	34,2		176,0	37,9	34,4	34,4
40		195,3	31,9	40		186,5	34,9		175,0	38,2	34,7	34,8
50		195,6	32,5	50	6,98	186,5	34,9		174,1	38,5	35,0	35,1
60		192,8	32,8	60		183,7	35,2		173,8	38,6	35,1	35,3
70	6,93	192,2	33,0	70	6,97	185,0	35,5	6,99	175,3	38,1	35,5	35,5
80		191,2	33,3	80		184,9	35,6		175,8	38,0	35,7	35,7
90		191,2	33,3	90	6,96	184,6	35,6	6,98	174,2	38,5	35,8	35,8
100		191,0	33,4	100		184,2	35,7		173,4	38,8	35,9	35,9
110	6,93	190,5	33,6	110		184,1	35,7		171,2	39,5	36,0	36,0
120		189,9	33,8	120	6,95	183,8	35,8		174,0	38,6	36,2	36,2
140		189,1	34,0	140		182,5	36,3		173,2	38,8	36,4	36,4
160		188,6	34,3	160	6,94	182,2	36,4	6,97	172,0	39,3	36,4	36,4
170		188,7	34,2	170		181,9	36,5					
-	-	287,0	0	-	-	286,5	0	-	283,4	0		

Meßwerte zu Abbildung 6 (Fortsetzung)

t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	t [min]	Mittel f. pH 7,00
0	7,00			7,01			6,99				
1	6,72	227,3	21,0	6,72	226,0	23,2	6,74	238,5	16,4	1	21,0%
2		224,0	22,1	6,73	224,0	23,9	6,76	234,5	17,8	2	21,7
3	6,74	222,2	22,7		222,1	24,6		231,4	18,9	3	22,4
4		220,3	23,3	6,76	220,2	25,2	6,78	227,7	19,5	4	22,9
5	6,76	218,7	23,9		218,6	25,7		226,2	20,2	5	23,5
6		217,3	24,4	6,78	217,8	26,6	6,79	224,7	20,7	6	23,8
7		216,6	24,6		217,1	26,2		223,2	21,3	7	24,2
8	6,79	215,4	24,7	6,80	215,7	26,7		221,0	21,8	8	24,4
10		215,4	25,0	6,81	213,7	27,4	6,80	218,9	23,5	10	24,8
12	6,80	214,9	25,2		212,8	27,7	6,81	215,9	24,3	12	25,2
15		213,5	25,8	6,82	212,8	27,7		215,8	24,3	15	25,6
18	6,81	213,4	25,8		209,8	28,7	6,83	215,7	24,4	18	25,9
21		212,2	26,2		208,4	29,2		211,0	26,0	21	26,1
24	6,82	211,4	26,5		209,1	29,0		210,2	26,3	24	26,3
27		211,4	26,5	6,84	208,9	29,0	6,82	209,9	26,9	27	26,5
30		210,1	26,9		207,8	29,4		208,4	27,1	30	26,6
35		209,1	27,3		206,8	29,7		207,7	27,2	35	26,9
40		208,0	27,6		205,6	30,1		206,9	27,5	40	27,0
50		207,9	27,7	6,84	204,2	30,6		205,9	27,9	50	27,4
60		207,2	27,9		204,1	30,7		204,8	28,0	60	27,7
70	6,81	207,0	28,0		203,7	30,8	6,81	203,7	27,4	70	27,8
80		206,8	28,1	6,84	203,1	31,0		202,6	27,6	80	28,0
90		206,4	28,2		202,6	31,1		201,8	28,3	90	28,1
100		206,2	28,3		202,6	31,1		201,8	28,3	100	28,3
110		205,8	28,4		202,5	31,1		201,8	28,3	110	28,4
120	6,80	205,5	28,5	6,83	201,8	31,4		201,8	28,3	120	28,5
130		205,2	28,6							130	28,6
140		204,8	28,8							140	28,7
150		204,0	29,0				6,80	204,8	28,3	150	28,8
160	6,79	203,8	29,1					204,6	28,3	160	28,9
170		287,5	0		294,3	0		204,7	28,3	170	28,9
-	-			-			-	285,3	0		

Meßwerte zu Abbildung 7

5 ml 0,2 m AlCl_3 + 11,7 ml H_2O + 1,30...1,33 ml 2n KOH.
 15°C. Nach einer Stunde ($t=0$) 2 ml 0,01 m CdCl_2 dazu.
 „0-%-sorbiert“-Wert wie bei Abb.6. Polarographische
 Messung bei 4 Hg-Tropfen pro Sekunde, Wechselspannung
 50 mV_{eff.}, Empfindlichkeit $5 \cdot 10^{-8}$ A/mm.

t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.
0	6,96			0	7,07		
1	6,59	179,0	17,3	1	6,75	163,3	24,2
2	6,62	177,5	18,0	2		159,8	26,2
3	6,65	176,4	18,5	3	6,77	157,6	26,9
4	6,68	174,7	19,3	4		156,2	27,5
5		172,7	20,2	5	6,80	155,0	28,1
6	6,70	171,0	21,0	6		154,2	28,4
7		169,5	21,7	7		153,8	28,6
8	6,72	168,8	22,0	8	6,82	153,3	29,1
10		167,9	22,4	10		152,0	29,5
12	6,74	166,7	23,0	12	6,84	151,1	29,9
15		165,1	23,7	15		150,4	30,2
18	6,75	163,8	24,3	18	6,85	149,9	30,4
21		163,4	24,5	21		149,4	30,7
24		163,6	24,4	24		148,6	31,0
27		162,2	25,1	27		147,3	31,6
30		162,0	25,2	30		147,7	31,5
35		161,3	25,5	35		146,7	31,9
40	6,76	160,6	25,8	40	6,86	146,4	32,1
50		157,8	27,1	50		145,7	32,4
60		156,8	27,6	60		144,4	33,0
70		156,2	27,8	70		144,7	32,9
80		156,0	27,9	80		143,8	33,3
90		155,9	28,0	91	6,87	142,4	33,9
100		155,3	28,3	104	6,86	143,5	33,4
110		154,2	28,8	117		143,1	33,6
120	6,75	155,1	28,4	120	6,85	143,3	33,5
123		153,5	29,1	130		142,4	33,9
137	6,74	155,3	28,3	140		141,9	34,2
				150		142,4	33,9
				160		141,8	34,2
				170	6,85	141,7	34,2
				180		141,7	34,2
-	-	216,5	0	-	-	215,5	0

Meßwerte zu Abbildung 7 (Fortsetzung)

t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.
0	7,23			0	7,38			0	7,49		
1	6,84	154,0	28,4	1	6,86	144,2	32,6	1	6,97	139,2	34,0
2	6,86	151,9	29,3	2	6,90	141,5	33,8	2	7,00	137,0	35,0
3	6,88	150,2	30,1	3	6,95	138,5	35,2	3	7,02	135,3	35,96
4	6,90	148,8	30,8	4	6,98	137,2	35,8	4	7,05	134,0	36,4
5		147,7	33,0	5	7,00	136,2	36,3	5	7,07	132,8	37,0
6		147,0	31,6	6	7,02	135,5	36,6	6		131,8	37,5
7		146,3	32,0	7	7,04	135,0	36,9	7		131,0	37,9
8		145,7	32,2	8	7,06	134,1	37,3	8		130,0	38,3
10		145,0	32,6	10	7,07	133,2	37,7	10		128,8	38,9
12		143,7	33,2	12	7,08	132,2	38,2	12		127,4	39,6
15		141,9	34,0	15	7,09	131,6	38,5	15		126,8	39,9
18		141,7	34,1	18	7,10	130,6	38,9	18		126,1	40,2
21		140,5	34,6	21	7,11	129,8	39,3	21		125,0	40,7
24		140,3	34,7	24	7,12	129,3	39,5	24		123,4	41,5
27		139,6	35,1	27	7,13	128,9	39,7	27		122,8	41,8
30		138,7	35,5	30	7,14	128,5	39,9	30		122,1	42,1
35		138,2	35,7	35	7,15	128,3	40,0	35		122,4	42,1
40		138,0	35,8	40	7,16	127,7	40,3	40		121,0	42,6
50		136,2	36,7	50	7,17	127,0	40,6	50		120,2	43,0
60		135,2	37,1	60	7,18	126,2	41,0	60		119,8	43,2
70		134,5	37,4	70	7,19	124,8	41,6	70		119,4	43,4
80		133,3	38,0	80	7,20	125,1	41,5	80		118,6	43,7
90		132,8	38,2	90	7,21	124,6	41,7	90		118,1	44,0
100		132,6	38,3	100	7,22	122,8	42,6	100		117,8	44,1
110		132,7	38,3	110	7,23	122,9	42,5	110		117,7	44,2
120		132,2	38,5	120	7,24	122,5	42,7	122		116,6	44,7
130		132,1	38,5	130	7,25	122,7	42,6	130		116,5	44,7
140		132,0	38,6	140	7,26	123,5	42,3	140		116,8	44,6
153		131,8	38,7	150	7,27	123,1	42,4	160		116,4	44,8
160		131,4	38,9					180		115,5	45,2
170		131,8	38,7								
180		132,2	38,5								
-	-	215,2	0	-	-	213,8	0	-	-	210,8	0

Meßwerte zu Abbildung 7 (Fortsetzung)

t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.
0	7,60			0	7,67			0	7,75		
1	7,01	129,8	38,7	1	7,19	123,0	41,5	1	7,32	114,7	45,6
2	7,04	126,7	40,1	2	7,22	119,4	43,2	2	7,34	109,6	48,0
3		124,6	41,1	3	7,26	116,6	44,6	3	7,36	106,5	49,5
4	7,08	123,0	41,9	4	7,28	114,8	45,4	4		105,6	49,9
5	7,10	121,6	42,5	5		113,7	45,9	5	7,39	104,8	50,3
6	7,13	120,3	43,1	6	7,30	112,5	46,5	6		104,1	50,6
7		119,3	43,6	7		111,3	47,1	7	7,40	103,3	51,0
8	7,16	118,9	43,8	8	7,32	110,3	47,6	8		102,4	51,4
10	7,19	117,6	44,4	10		109,0	48,2	10	7,42	100,8	52,2
12		116,1	45,1	12	7,34	108,4	48,5	12		100,3	52,4
15	7,22	115,6	45,4	15		106,1	49,6	15	7,43	97,8	53,6
18		114,5	45,9	18	7,35	105,2	50,0	18		97,0	54,0
21	7,24	113,2	46,5	21		104,8	50,2	21		96,1	54,4
24		112,7	46,7	24		103,4	50,8	24		95,4	54,8
27		111,2	47,4	27		102,6	51,2	27		94,4	55,2
30	7,26	111,6	47,3	30		101,8	51,6	30		93,8	55,5
35		111,1	47,5	35		100,9	52,0	35		92,5	56,1
40		110,4	47,8	40	7,34	99,8	52,6	40		91,6	56,6
50		109,2	48,4	50		99,0	52,9	50		90,0	57,3
60		108,3	48,8	60		97,3	53,7	60	7,44	89,1	57,7
70	7,27	107,8	49,0	70		96,6	54,1	70		88,0	58,3
80		107,3	49,3	80		95,9	54,4	80		86,6	58,9
90		106,8	49,5	90		95,0	54,8	90		86,3	59,1
100		106,7	49,6	100	7,32	94,0	55,3	100		85,8	59,3
110		106,5	49,7	110		93,5	55,5	110		84,7	59,8
120		105,7	50,0	120		93,6	55,5	120	7,44	84,7	59,8
130		105,7	50,0	130		93,7	55,5	130		84,9	59,7
140	7,26	105,6	50,1	140	7,31	92,4	56,1	140		84,3	60,0
150		105,2	50,3	150		92,0	56,8	150		84,0	60,2
160		105,3	50,3	164		92,3	56,1	160		83,7	60,3
170		104,1	50,8	171		92,5	56,0	170		83,4	60,5
180		104,3	50,7	180	7,30			180	7,43	82,8	60,7
-	-	211,6	0	-	-	210,3	0	-	-	210,8	0

Meßwerte zu Abbildung 8

5 ml 0,2 m AlCl_3 + 11,3 ml H_2O bzw. Borat-HCl-Puffer + 1,7 ml 1,5 n KOH bei 15°C . Nach ca.15 Minuten ($t=0$) 2 ml 0,01 m CdCl_2 dazu. Polarographische Messung mit Gleichstrom, Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-8}$ A/mm (0%-Werte umgerechnet).

t [min]	pH	I_d [mm]	% Cd sorb.	t [min]	pH	I_d [mm]	% Cd sorb.
0	7,58	ohne Puffer		0	7,41	mit Puffer	
0,5	7,20			0,5	7,31		
1,5		227,4	33,2	1,5		218,2	34,6
2		220,1	35,4	2		215,0	35,6
3	7,22	212,5	37,5	3		209,3	37,4
4		209,0	38,6	4		204,0	38,8
5	7,25	205,5	39,6	5	7,30	199,5	40,2
6		203,5	40,3	6		198,5	40,5
7		202,3	40,6	7		196,5	41,1
8	7,27	201,3	40,9	8	7,29	192,7	42,2
9		199,6	41,4	9		189,8	43,0
10	7,28	198,0	41,9	10		188,0	43,7
11		197,0	42,2	11		184,6	44,7
12	7,29	196,1	42,4	12		183,1	45,1
13		195,5	42,6	13		182,2	45,4
14		194,5	42,9	14		181,2	45,7
15	7,30	194,1	43,0	15	7,28	180,5	46,0
18		192,0	43,6	18		178,3	46,5
21	7,30 ₅	190,0	44,2	21		176,7	47,1
24		189,1	44,5	24	7,27	175,0	47,6
27		187,7	44,9	27		174,0	47,9
30	7,30	186,2	45,3	30		173,8	48,0
35		184,2	45,9	35	7,26	172,4	48,4
40		184,0	46,0	40		171,8	48,6
45		183,7	46,1	45		170,8	48,9
50		181,9	46,6	50	7,25	169,9	49,1
60		179,8	47,2	60		168,9	49,5
70	7,29	180,4	47,0	70		168,1	49,6
80		180,0	47,1	80	7,24	167,7	49,8
-	-	340,3	0	-	-	334,0	0

Meßwerte zu Abbildung 9

5 ml 0,2 m AlCl_3 + 9,3 ml H_2O + 1 ml Borat-HCl-Pufferlg.
+ 2,7...2,8 ml 1 n KOH bei 15°C. Sonst alles wie bei Abb.7.

t [min]	pH	I_s [mm]	% Cd sorb.	pH	I_s [mm]	% Cd sorb.	pH	I_s [mm]	% Cd sorb.	t [min]
0	7,29			7,50			7,65			0
1	7,12			7,31	118,0	43,3	7,43	112,7	45,4	1
2	7,10	152,8	26,0	7,30	115,0	44,7	7,42	107,0	48,1	2
3	7,05	151,6	26,6		113,3	45,6		104,4	49,4	3
4	7,03	150,8	27,0		112,3	46,0		103,0	50,1	4
5	7,02	149,6	27,6	7,29	111,0	46,7		101,7	50,7	5
6		148,9	27,9		110,5	46,9		100,7	51,2	6
7	7,00	147,8	28,4		110,2	47,0	7,41	99,6	51,7	7
8		145,2	29,7		109,9	47,2		98,6	52,2	8
10		142,8	30,8	7,28	109,1	47,6		97,9	52,5	10
12	6,98	141,4	31,5		107,8	48,2		97,0	53,0	12
15		140,2	32,1		106,2	49,0		93,6	54,6	15
18		139,8	32,3		105,0	49,5		92,9	55,0	18
21		138,4	33,0		104,0	49,8		91,0	55,9	21
24	6,97	137,0	33,7	7,27	104,5	49,8		90,1	56,3	24
27		137,4	33,5		103,3	50,4		89,5	56,5	27
30		137,0	33,7	7,26	103,7	50,2		87,3	57,7	30
35		135,2	34,5		103,0	50,5		226,1	58,1	35
40		134,5	34,9	7,25	101,7	51,0	7,40	224,7	58,3	40
50		132,8	35,7		100,7	51,6		221,2	59,0	50
60		131,8	36,2	7,25	99,5	52,2		217,5	59,7	60
70		131,0	36,6		98,0	52,9		215,0	60,1	70
80		130,9	36,6		97,2	53,3		214,61.	60,2	80
90		130,7	36,7		96,1	53,8		210,2	61,0	90
100		130,7	36,7	7,24	95,7	54,0	7,39	209,62	61,1	100
110		132,1	36,0		95,3	54,2		209,61	61,1	110
120	6,96	131,5	36,3		94,3	54,7		209,20	61,2	120
130		130,4	36,9		94,5	54,6	7,38	208,0 ^{ab}	61,4	130
140		129,7	37,2	7,23	94,1	54,8		208,1 A	61,4	140
150		129,0	37,5		93,2	55,2	7,37	207,4	61,5	150
160		128,0	37,7		93,0	55,3		207,1	61,6	160
170		128,4	37,8	7,225	94,5	54,6	7,36	207,8	61,5	170
180		128,6	37,7							180
-	-	206,5	0	-	208,1	0	-	206,3	0	-

Meßwerte zu Abbildung 12

Gleiches Meßverfahren wie bei Abbildung 7; nur Messung des pH mit einer Glaselektrode vom Typ HTA 51.

t [min]	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	pH	I _s [mm]	% Cd sorb.	t [min]
0	7,07			7,18			7,64			0
1	6,95	158,5	24,4	7,06	161	24	7,35			1
2	6,94	157,0	25,1	7,04	159,3	24,6				2
3		155,7	25,7		156,8	25,7				3
4	6,93	155,1	26,0	7,03	154,7	26,7		117,3	43,4	4
5	6,92	154,7	26,2		152,7	27,7		115,8	44,1	5
6	6,91	154,0	26,5		151,3	28,3		114,1	44,9	6
7		153,4	26,8	7,02	150,4	28,8		113,0	45,4	7
8		152,7	27,1		149,6	29,1		112,3	45,8	8
9		151,9	27,5		148,9	29,5		110,8	46,5	9
10	6,90	150,7	28,1		148,1	29,9		109,8	47,0	10
12		147,8	29,5		145,7	31,0		108,0	47,9	12
15	6,89	147,4	29,7		145,4	31,1		107,2	48,2	15
18		147,2	29,8	7,01	144,5	31,6		107,4	48,1	18
21		145,9	30,4		143,7	31,9		106,6	48,5	21
24	6,88	145,5	30,6		142,7	32,4		106,3	48,7	24
27		145,2	30,7		142,6	32,5		105,9	48,8	27
30		144,7	31,0	7,00	142,2	32,7		105,9	48,9	30
35		144,4	31,1		141,7	32,9		105,9	49,8	35
40		144,0	31,3		139,6	33,9		103,9	50,3	45
50	6,87	142,5	32,0	6,99	138,9	34,2		102,9		60
60	6,86	141,1	32,7		137,9	34,7				70
70		141,1	32,7	6,98	136,6	35,3		102,1	50,7	70
80	6,85	141,0	32,7		137,1	35,1		100,9	51,3	80
90		141,3	32,6		135,0	36,1		100,6	51,4	90
100	6,84	139,8	33,3	6,97	135,7	36,7		99,4	52,0	100
110		139,1	33,6		133,4	36,8				110
120					132,9	37,1		98,0	52,7	120
131								97,9	52,7	130
140								97,1	53,1	140
150								96,6	53,4	150
160								96,2	53,5	160
170								96,9	53,2	170
180								96,7	53,3	180
-	-	209,6	0	-	211,2	0	-	207,1	0	-

Meßwerte zu Abbildung 14 und 15a

Projektion aller Sorptions-Zeit-Kurven der Abbildung 6 auf die Kurve mit pH_{Anf} 7,45.
Umrechnungsfaktor F berechnet aus den Meßwerten der 100. bis 170. Minute.

t [min]	pH _{Anf}	7,00	7,12	7,17	7,32	7,45	7,55	7,58	7,68	Mittel (Abb. 15a)
	F	1,572	1,328	1,245	1,083	1,00	0,906	0,917	0,755	
2		34,1	34,3	32,9	35,5	34,3	33,2	35,6	36,5	34,5%
4		36,0	36,5	35,0	37,0	36,3	35,0	37,1	38,1	36,4
6		37,4	37,7	36,5	38,0	37,6	36,1	38,2	39,0	37,6
10		39,0	39,7	38,6	39,2	39,4	37,6	39,7	40,1	39,2
15		40,2	40,9	40,0	40,3	40,6	38,9	40,9	41,1	40,4
21		41,0	41,4	41,1	41,2	41,5	40,0	41,8	41,8	41,2
30		41,8	42,1	42,1	42,0	42,3	41,1	42,5	42,7	42,1
40		42,4	42,4	42,8	42,8	42,9	42,0	43,1	43,1	42,7
50		43,1	43,2	43,3	43,2	43,3	42,7	43,5	43,5	43,2
60		43,5	43,6	43,7	43,6	43,6	43,2	43,7	43,8	43,6
70		43,7	43,8	43,9	44,0	43,9	43,6	43,9	44,0	43,9
80		44,0	44,2	44,2	44,2	44,1	43,9	44,2	44,2	44,1
90		44,2	44,2	44,4	44,4	44,3	44,1	44,4	44,5	44,3
100		44,5	44,4	44,6	44,6	44,5	44,4	44,6	44,6	44,5
120		44,8	44,9	44,8	44,8	44,9	44,8	44,8	44,9	44,8
140		45,1	45,2	45,1	45,1	45,1	45,1	45,0	45,1	45,1
170		45,4	45,4	45,3	45,3	45,3	45,4	45,3	45,3	45,3

Meßwerte zu Abbildung 15b

Projektion aller Sorptions-Zeit-Kurven der Abbildungen 7 und 12x auf die Kurve mit pH_{Anf} 7,45 aus Abbildung 6. Umrechnungsfaktor F berechnet aus den Meßwerten der 100. bis 180. Minute.

t [min]	pH_{Anf} F	6,96	7,07x	7,07	7,18x	7,23	7,38	7,49	7,60	7,64x	7,67	7,75	Mittel (Abb. 15b)
2	29,1	33,6	34,6	1,319	1,205	1,166	1,056	1,005	0,898	0,851	0,807	36,0	34,4 %
4	31,6	34,8	36,3	36,3	32,2	35,9	37,8	36,6	37,6	37,5	36,6	37,4	36,3
8	34,3	36,2	38,4	38,4	35,1	37,5	39,4	38,5	39,3	39,2	38,4	38,6	38,1
12	36,0	39,4	39,4	39,4	37,4	38,7	40,3	39,8	40,5	40,7	39,1	39,3	39,5
18	37,7	39,8	40,1	40,1	38,1	39,8	41,1	40,4	41,2	40,9	40,4	40,5	40,2
24	39,0	40,9	40,9	40,9	39,0	40,5	41,7	41,7	41,9	41,4	41,0	41,1	41,0
30	40,1	41,4	41,5	41,5	39,4	41,4	41,7	42,5	42,3	41,6	41,6	41,6	41,5
40	41,5	41,8	41,0	41,0	40,7	41,7	42,6	42,8	42,9	42,4	42,5	42,4	42,1
50	42,4	42,8	42,7	42,7	41,2	42,8	42,9	43,2	43,4	42,9	42,7	43,0	42,8
60	43,1	43,7	43,5	43,5	41,8	43,3	43,3	43,4	43,8	43,1	43,3	43,3	43,3
70	43,7	43,7	43,8	43,8	42,5	43,6	43,9	43,6	44,0	43,6	43,7	43,7	43,6
80	44,0	43,7	43,9	43,9	43,0	44,3	43,8	43,9	44,3	43,7	43,9	44,2	43,9
90	44,3	44,1	44,5	44,5	43,5	44,5	44,0	44,2	44,4	44,2	44,2	44,3	44,2
100	44,5	44,5	(44,2)	(44,2)	44,2	44,7	45,0	44,3	44,5	44,5	44,6	44,5	44,5
120	44,8	44,9	(44,2)	(44,2)	44,7	44,9	45,1	44,9	44,9	44,8	44,8	44,8	44,8
140	(45,0)		(45,1)	(45,1)		45,0	44,7	45,1	45,0	45,1	(45,3)	45,0	45,0
160	(45,0)		(45,1)	(45,1)		45,1		45,3	45,1	45,3	(45,2)	45,2	45,2
180	(45,1)		(45,1)	(45,1)		45,1		45,4	45,5	45,3		45,4	45,3

Meßwerte zu Abbildung 15 c

Projektion aller Sorptions-Zeit-Kurven der Abbildung 9 auf die Kurve mit $\text{pH}_{\text{Anf}} 7,45$ aus Abbildung 6.

Umrechnungsfaktor F berechnete aus den Meßwerten der 100. bis 170. Minute.

t [min]	pH_{Anf}	7,29	7,50	7,65	Mittel (Abb.15c)
	F	1,210	0,824	0,733	% Cd sorb.
2		35,2	36,8	31,5	34,5
4		36,7	37,9	32,9	35,8
6		37,6	38,6	34,2	36,8
10		38,8	39,5	36,2	38,2
15		39,9	40,2	38,0	39,4
21		40,9	41,0	39,4	40,4
30		42,0	41,6	40,7	41,4
40		42,8	42,2	41,7	42,2
50		43,3	42,8	42,5	42,9
60		43,8	43,2	43,2	43,4
70		44,1	43,6	43,7	43,8
80		44,3	43,9	44,0	44,1
90		44,6	44,2	44,3	44,4
100		44,7	44,4	44,4	44,5
120		44,9	44,8	44,8	44,8
140		45,0	45,2	45,1	45,1
170		45,1	45,4	45,4	45,3

Die vorliegende Arbeit entstand im
Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin.

Dem Direktor dieses Instituts,
Herrn Professor Dr. Werner Schulze,
sei hiermit herzlich gedankt für
sein förderndes Interesse und seine
ständige Diskussionsbereitschaft,
die viel zum Gelingen dieser Arbeit
beigetragen hat.

Besonderer Dank gilt meinem Lehrer,
Herrn Professor Dr. Jürgen Simon,
für seine vielen wertvollen Ratschläge
und die unermüdliche Betreuung und
Unterstützung meiner Arbeit.

Allen Mitarbeitern und Kollegen, die
mir bei meiner Tätigkeit behilflich
waren, danke ich für ihre Bemühung
und Freundlichkeit.

L e b e n s l a u f

Geburt	2. November 1943 in Landsberg/Warthe.
Eltern	Apotheker Rudolf Völtz, Lieselotte Völtz geb.Fritz.
Schulzeit	September 1949 bis Ostern 1955 Lans-Schule in Berlin-Dahlem. Anschließend bis März 1962 Arndt-Schule in Berlin-Dahlem. Reifeprüfung.
Berufsausbildung	April 1962 bis März 1964 Praktikantenausbildung in der Stadt-Apotheke in Berlin-Zehlendorf. Pharmazeutisches Vorexamen.
Studium	April 1964 bis Oktober 1969 Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin. Nebenfächer: Pharmazie, Botanik, Meteorologie. Vordiplom Juni 1966, mündl.Diplom-Prüfung Februar 1969, Diplomarbeit am Institut für Anor- ganische Chemie unter Anleitung von Prof.Dr.W.Schulze und Dr.J.Simon. Seit November 1969 Assistententätigkeit am Institut für Anorganische Chemie und Arbeit an der vorliegenden Dissertation.



